

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Институт физического материаловедения СО РАН
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Institute of Physical Materials Science SB of the RAS
Dorzhi Banzarov Buryat State University
East Siberia State University of Technology and Management

НАНОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ — VIII

VIII Международная конференция «Наноматериалы и технологии»
VIII Международная конференция по материаловедению
III Международная молодежная конференция
«Наноматериалы и технологии»
V Китайско-Монгольско-Российская конференция
по функциональным материалам

24–28 августа, 2019, Улан-Удэ — оз. Байкал, Россия

NANOMATERIALS AND TECHNOLOGIES — VIII

VIII International Conference «Nanomaterials and Technologies»
VIII International Conference on Material Science
III International Youth Conference
«Nanomaterials and technologies»
V Sino-Mongolian-Russian Conference
on Functional Materials

August 24–28, 2019 — Baikal Lake, Russia

Улан-Удэ
Издательство Бурятского госуниверситета
2019

УДК 53:54
ББК 22.3:24
Н 21

Текст в авторской редакции

Н 21 **Наноматериалы и технологии — VIII** : труды VIII Международной конференции «Наноматериалы и технологии», VIII Международной конференции по материаловедению, III Международной молодежной конференции «Наноматериалы и технологии», V Китайско-Монгольско-Российской конференции по функциональным материалам (Улан-Удэ, 24–28 августа 2019 г.) / науч. ред. В. В. Сызранцев. — Улан-Удэ : Издательство Бурятского госуниверситета, 2019. — 496 с.
ISBN 978-5-9793-1398-6

В статьях конференции отражены проблемы и перспективы применения наноматериалов в современных технологиях. Включены результаты исследований по трем направлениям: математическое и компьютерное моделирование материалов и технологий, физика конденсированного состояния, функциональные материалы.

Nanomaterials and Technologies — VIII : Proceedings of the 8th International Conference «Nanomaterials and Technologies», the 8th International Conference on Materials Science, the III International Youth Conference «Nanomaterials and technologies», the 5th Sino-Mongolian-Russian Conference on Functional Materials (Ulan-Ude, August, 24–28, 2019) / sci. ed. V. V. Syzrantsev. — Ulan-Ude: Buryat State University Publishing Department, 2019. — 496 p. ISBN 978-5-9793-1398-6

Proceedings of the conference are devoted to the problems of using nanomaterials in modern technologies. It includes the results in three areas: mathematical and computer modeling of materials and technologies, condensed matter physics, functional materials.

**УДК 53:54
ББК 22/3:24**

ISBN 978-5-9793-1398-6

© Бурятский госуниверситет им. Д. Банзарова, 2019

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

В настоящем сборнике представлены доклады VIII Международной конференции «Нanomатериалы и технологии», VIII Международной конференции по материаловедению и V Международной конференции по функциональным материалам (24–28 августа 2019 года, г. Улан-Удэ – оз. Байкал).

В сборник включены доклады российских и зарубежных ученых из известных научных центров. Научная программа конференции включала в себя вопросы формирования, выявления механизмов образования и характеристики различных наноразмерных объектов с использованием электронных пучков, лазерного облучения, золь-гель методом, в плазме электрического разряда в газе. В докладах приводятся исследования структуры, свойств наночастиц, нанотрубок, других нанообъектов, созданных перечисленными методами.

В результате модификации нанообъектами веществ и материалов происходит изменение их свойств, физико-химических характеристик: механических, магнитных, электрофизических, каталитических, оптических, вязкости. Другое важное направление изучения наноразмерных объектов, также имеющееся в докладах – это их использование в различных соединениях, материалах, таких как стали, жидкие кристаллы, моторные масла, микрокапиллярные реакторы, топливных ячейках с целью модификации, улучшения их свойств, параметров.

Исследования в области наноматериалов являются междисциплинарной наукой, в первую очередь, опирающейся на физические и химические методы. Поэтому закономерными становятся предъявленные в сборнике работы в области физики и химии конденсированного состояния, описывающие поведение стеклообразных систем, жидких материалов, применения рентгеноструктурных методов.

Математическое и компьютерное моделирование материалов, представленное в докладах, – эффективные методы изучения сложных систем, какими являются нанообъекты, состоящие из ограниченного, подвергающегося машинному счету количества атомов и молекул, что дает возможность не только моделировать возможные устойчивые структуры, но и зависящие от их размеров, физических параметров – температуры, давления и других, свойства.

С. П. Бардаханов, д-р физ.-мат. наук, проф.

А. В. Номоев, д-р физ.-мат. наук, доц.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

© А. Л. Асеев^{1,2}, А. В. Латышев¹, А. В. Двуреченский¹

¹ - Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
просп. Лаврентьева, 13, Новосибирск 630090, Россия, e-mail: aseev@isp.nsc.ru

² - Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090, Россия

SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES FOR MODERN ELECTRONICS

A. L. Aseev^{1,2}, A. V. Latyshev¹, A. V. Dvurechenskii¹

¹ - Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of SB RAS,
prosp. Lavrentyeva 13, Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: aseev@isp.nsc.ru

² - Novosibirsk State University,
ul. Pirogova 2, Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: a.aseev@nsu.ru

Abstract

Современная электроника основана на полупроводниковых наноструктурах практически во всех ее основных частях, от микропроцессорных схем и элементов памяти до высокочастотных и светоизлучающих устройств, датчиков и фотоэлектрических элементов. Полевой транзистор металл-оксид-полупроводник (MOSFET) с предельной малой длиной затвора в несколько десятков нанометров и менее является основой микропроцессоров и электронных чипов памяти.

Принципиально новые физические особенности полупроводниковых наноструктур связаны с квантовыми эффектами, такими как туннелирование носителей заряда, контролируемое изменение структуры энергетических зон, квантование энергетических спектров носителей заряда и спиновые явления. Суперпозиция квантовых состояний и образование запутанных состояний фотонов открывают новые возможности для реализации квантовых битов, разработки наноразмерных систем для квантовой криптографии и квантовых вычислений.

Для изготовления наноструктур были использованы передовые методы выращивания, такие как молекулярно-лучевая и химико-лучевая эпитаксия, осаждение атомного слоя, а также оптическая, электронно-лучевая и зондовая

наноитография. Определение характеристик наноструктур выполняется с использованием диагностических инструментов высокого разрешения, включая электронную микроскопию высокого разрешения, отражающую и сканирующую электронную микроскопию, а также сканирующую туннельную и атомно-силовую микроскопию. Квантовые свойства полупроводниковых наноструктур были оценены из точных электрических и оптических измерений.

Современные концепции различных полупроводниковых приборов в электронике и фотонике, включая однофотонные излучатели, элементы памяти, фотоприемники и высокочувствительные биосенсоры, разрабатываются очень интенсивно. Обсуждаются перспективы наноструктурированных материалов для создания нового поколения универсальной памяти и нейроморфных вычислительных элементов.

Последние достижения в развитии полупроводниковых нанотехнологий (молекулярно-лучевая и химико-лучевая эпитаксия, изготовление тонкого слоя кремний-на-изоляторе, электронно-лучевая и зондовая наноитография) в сочетании с методами диагностики атомного разрешения (просвечивающая и отражающая электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая туннельная микроскопия) открывает новые возможности для исследования и моделирования одноэлектронных и однофотонных явлений в полупроводниковых микро- и наноструктурах, а также для изготовления элементов нового поколения для микро-, нано- и оптоэлектроники.

Дополнительные возможности связаны с контролируемым изменением структуры энергетических зон (зонная инженерия), новыми квантовыми и спиновыми явлениями для создания фотоприемников, однофотонных излучателей, высокочувствительных датчиков, элементов памяти и радиофотоники, квантовых устройств.

Данная работа посвящена краткому описанию современных достижений в области исследования и моделирования одноэлектронных и однофотонных явлений в полупроводниковых наноструктурах, а также в создании элементов нового поколения для микро-, нано-, оптоэлектроники и квантовых приборов.

Keywords: полупроводниковые наноструктуры, микро-, нано- и высокочастотная электроника, фотоника, однофотонные излучатели, элементы памяти, датчики, квантовые приборы.

Acknowledgements

Авторы благодарят за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований, грант 18-29-02091-мк.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СОВРЕМЕННЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© Н. Цогбадрах

Физический факультет, Школа искусств и наук, Национальный университет Монголии,
Улаанбаатар 14201, Монголия

Аннотация

Современные методы теоретической физики твердого тела, в основном сталкивающиеся с проблемой в вычислительном аспекте, позволяют рассчитывать свойства материалов с использованием методов, которые не зависят от ввода экспериментальной информации. Такие методы, основанные на квантовой механике, обычно обозначаются как *первопринципы* или *ab initio* симуляции. Моделирование из первых принципов состоит из двух частей: расчеты *Ab initio* полной энергии основного состояния и расчеты *ab initio* термодинамики. Эти теоретические достижения позволяют рассматривать расчеты электронной структуры и связанные с ними другие расчеты как дополнительный инструмент к эксперименту, который на самом деле полностью независим от экспериментальных данных.

Спинтроника (что означает «спин-транспортная электроника») возникла из открытий в области спин-зависимых явлений переноса электронов в твердотельных устройствах. Устройства спинтроники следующего поколения добиваются значительного уменьшения размеров устройств, сверхбыстрой скорости чтения и записи и значительно сниженного энергопотребления, что предполагает превосходные материалы спинтроники, обладающие как высокой спиновой поляризацией (SP), так и инжекцией с высоким спином (SI) эффективность одновременно.

Мы рассказываем о современных разработках моделирования электронной структуры и современных магнитных материалах с применением спинтроники, таких как разбавленные магнитные полупроводники, сплавы Гейслера и шпинельферрит.

ELECTRONIC STRUCTURE SIMULATIONS AND ADVANCED ENERGY MAGNETIC MATERIALS

N. Tsogbadrakh

Department of Physics, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, 14201, Mongolia

Abstract

Current methods in theoretical solid state physics, mainly facing a problem under the computational aspect, allow one to calculate the properties of materials by using techniques, which do not rely on input from experimental information. Such methods, based on the quantum mechanics, are commonly denoted as first - principles or ab initio simulations. The first-principles simulation consists of two parts: Ab initio Ground state Total Energy calculations and Ab initio Thermodynamics calculations. These theoretical advances make it possible, to consider the electronic structure calculations and related other calculations, as a complementary tool to the experiment, which is in fact, completely independent from experimental inputs.

Spintronics (meaning “spin transport electronics”) emerged from discoveries in the spin-dependent electron transport phenomena in solid-state devices. The next - generation spintronics devices make progress towards significant down scaling of the dimensions of devices, ultrafast read and write speed, and greatly reduced power consumption, which expects excellent spintronics materials possessing both high spin polarization (SP) and high spin injection (SI) efficiency simultaneously.

We talk the modern developments of electronic structure simulation and advanced energy magnetic materials with the applications of spintronics, such as diluted magnetic semiconductors, heusler alloys and spinel ferrite etc.

COMPOSITE NANOPARTICLES: APPLICATIONS, SYNTHESIS, CREATION MECHANISM, PROPERTIES

© A.Nomoev^{1,2a}, V.Syzrantsev^{1,b}, N.Yumozhapova^{2,c}, E.Khartaeva^{1,d},
N.Torhov^{3,e}

¹Institute of Physical Materials Science of SB of RAS, Sakhyanovoy 6, Ulan-Ude, Russia, 670047

²Buryat State University, Smolina 24a, Ulan-Ude, Russia, 670000

³Tomsk State University Tomsk, 634050, Russian Federation.

^anomoevav@mail.ru, ^bvveliga@mail.ru, ^cynat@mail.ru, ^derzhena.har@mail.ru, ^etrkf@mail.ru

Abstract

The article presents data on the use of composite nanoparticles in nanophotonics, biomedicine. The mechanisms of the formation of composite nanoparticles created by the one-step gas-phase synthesis method based on three approaches are considered: 1) energy, 2) thermodynamic using phase diagrams and 3) molecular dynamics. Plasmon surface resonance of unoxidized Cu @ SiO₂ nanoparticles was detected, electrophysical properties of Janus-like nanoparticles were determined.

Keywords: composite nanoparticles, phase diagram, laser ablation, electron accelerator, diode Schottky

Introduction

Composite metal and dielectric / semiconductor nanoparticles are promising as the elemental base of nanophotonics due to the combination of unique properties of both plasmon resonance metal particles and polariton resonant dielectric / semiconductor particles with a high refractive index (high index). In dielectric nanophotonics, the property of high-index dielectric / semiconductor nanoparticles is used to interact intensively with the magnetic component of an electromagnetic wave in the visible spectral region. The spectral position of the corresponding magnetic M-resonance can be varied by changing the radius of the spherical nanoparticle, which allows it to be changed in a wide spectral range, in contrast to plasmon nanoparticles, in which the magnetic response can be obtained only in complex nanostructures and is limited by the IR region for high Joule losses in the optical range. Composite nanoantennas, which combine high-index nanoparticles with plasmon elements, exhibit both electrical and magnetic resonances, suitable for various advanced applications as basic elements for ultrafast optical switching and nonlinear optics [1].

Silicon is used in dielectric nanophotonics, due to its high refractive index, about 3 in the visible spectral region, as well as biocompatibility and biodegradability. A high refractive index creates a local amplification of the electric field near the nanoparticles on nanoantennas created on silicon, a substance with a high refractive index, in the so-called high-index dielectric materials. Recently, photochemical synthesis of Si nanoparticles coated with Au and Ag was carried out, along with pure Au and Ag nanoparticles using IR nanosecond laser treatment of a bulk silicon wafer in aqueous solutions of hydrochloric acid (HAuCl₄) and silver nitrate (AgNO₃) [2]. Silver is used because of their outstanding plasmonic properties, which, in combination with high-index dielectric nanoparticles of Si, are important as potential building blocks for nonlinear nanophotonics and spectroscopy.

The resonance properties of nanoparticles depend on their shape and structure. The magnitude of the Schottky electric potential at the interface between particles is also determined by the metal / semiconductor interface. Therefore, the synthesis of composite nanoparticles and the mechanisms of formation are especially relevant at the present time. Composite nanoparticles are used in catalysis, to protect particles from oxidation, and biomedical applications. For example, the antimicrobial effect of Cu / Zn bimetallic nanoparticles is a combination of factors such as a change in the permeability of the bacterial membrane due to zinc ions and the oxidation process caused by copper ions; Fe-Ag particles form a galvanic pair, which contributes to the dissolution of nanoparticles, the formation of ions and enhanced antitumor properties [3]. Under the action of an electron beam, we obtained the following metal / semiconductor composite nanoparticles with a dielectric silicon part: core shell Cu @ SiO₂, Ag @ Si, Janus-like TaSi₂ / Si [4-6]. Below, we consider the proposed mechanisms for the formation of composite nanoparticles created by a one-

stage gas-phase synthesis method based on three approaches: 1) energy, 2) thermodynamic using phase diagrams, and 3) molecular dynamics.

The mechanism for creating composite core / shell nanoparticles based on the principle of minimum surface energy.

It is known that redistribution occurs at the interface between two liquid media — particles with a lower surface energy diffuse to the interface. In other words, the addition of a small amount of a substance with low surface energy leads to a significant decrease in the surface energy of a two-component liquid, in contrast to its small change as a result of the addition of a small amount of liquid with a large value of surface energy. This is due to the fact that a substance with a small value of surface energy reduces the surface energy of a two-component liquid as a result of segregation to its surface.

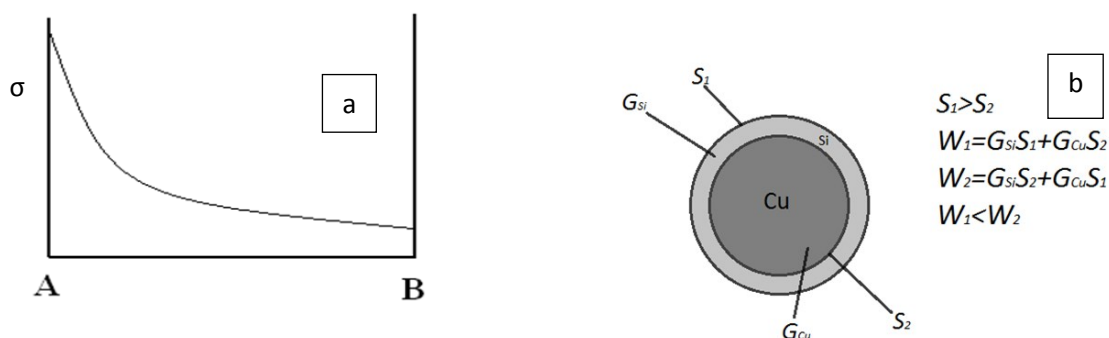


Fig. 1. a - Dependence of the surface energy of a two-component substance on the content of components; b - surface energy of the core-shell particle.

These substances tend to concentrate in the surface layer, reducing the surface tension of the bicomponent substance. The qualitative behavior of changes in surface tension depending on the relative content for two-component liquids is shown in Fig. 1b. The surface energy of the composite core-shell particle W_1 with the surface energies G_1 of the substance with the surface area of the sphere S_1 and the surface energy G_2 with area S_2 is $W = G_1 S_1 + G_2 S_2$. In the case when $G_1 > G_2$ and $S_1 > S_2$, the surface energy W_1 is less than W_2 . Figure 2 shows a Cu@Si nanoparticle and calculates the surface energies of the particle. The condition $W_1 < W_2$ creates conditions for the segregation of silicon to the surface of the particle with the formation of a copper core.

Thermodynamic description.

In [4-6], a thermodynamic analysis of the formation of composite nanoparticles was proposed. The formation of nanoparticles follows the following phase transformations:

TaSi₂/Si. In accordance with the Ta-Si state diagram (Fig. 2) and element content data, the following sequence of phase transformations can be realized, leading to the formation of Jan-like TaSi₂ / Si nanoparticles:

In the first case, it is pre-eutectic, at first a rather large amount crystallizes from the liquid phase - 57% by weight. TaSi₂ (primary crystallization), and the remaining amount of the liquid phase (43% by weight) undergoes eutectic (isothermal) decomposition of L E (TaSi₂ + Si). The calculation was made according to the rule of segments. The content of structural components in the eutectic is 7% TaSi₂ and 93% Si. Structurally, as is known, a eutectic is a tightly bound mechanical mixture of the TaSi₂ and Si phases. The weight content of the components in the eutectic is 99% Si and 1% Ta (in accordance with the Ta-Si phase diagram). It should be noted that during crystallization of the eutectic, it is energetically disadvantageous for the system to form a separate structural leaving E (TaSi₂ + Si) in the particle, therefore crystallizing TaSi₂ in the eutectic E (TaSi₂ + Si) completes the previously released primary TaSi₂, forming the actual Janus particle, not dividing into separate structural components of TaSi₂ and eutectic E (TaSi₂ + Si). - in the second case, the stoichiometric composition of the components is eutectic. Cooling and crystallization of a drop of eutectic composition, with a content of components of 99% Si and 1% Ta, occurs only by the eutectic mechanism LE (TaSi₂ + Si), i.e., decomposition into two structural components of E(7% TaSi₂ + 93% Si). During crystallization of the eutectic, silicon and tantalum in a liquid droplet diffuse towards each other and

concentrates on opposite parts of the particle, forming the final result of Si and TaSi₂. Further, the particles are cooled from 1400°C to room temperature and without undergoing any changes. In the third case, the crystallization mechanism is hypereutectic, a large amount of primary silicon crystallizes in the droplet, and the remaining amount of the liquid phase of the eutectic composition undergoes isothermal, eutectic decomposition of L E (TaSi₂ + Si), moreover, silicon released in the eutectic E (TaSi₂ + Si), completes previously separated primary silicon crystals. There is very little structural component like tantalum disilicide in such nanoparticles, which contain primary silicon crystals and a eutectic containing only 1% TaSi₂ remaining Si, therefore, in such a TaSi₂ nanoparticle, it can be invisible in TEM photographs and is observed as a silicon particle.

Ag/Si. During the cooling and formation of the composite nanoparticles consisting of Si and Ag, the primary crystallisation of either silicon or silver takes place, depending on the stoichiometric composition of the nanodroplet formed. When the silicon content in the nanodroplet is higher than 11 at.%, nanoparticles with separate primary crystals of Si can be observed. In the case where the Ag content is higher than 89 at.%, the nanodroplet contains silver as the primary phase component. At a temperature of 835 °C, the residual of the liquid phase of the eutectic composition undergoes decomposition into a mechanical mixture of components: 89 at.% of Ag and 11 at.% of Si. The structure of this mixture with hypoeutectic composition contains primary crystals of silicon, a crystallising liquid melt and a eutectic system E(Si + Ag). The eutectic composition contains only E(Si + Ag). The proeutectic composition contains primary crystals of Ag and E(Si + Ag).

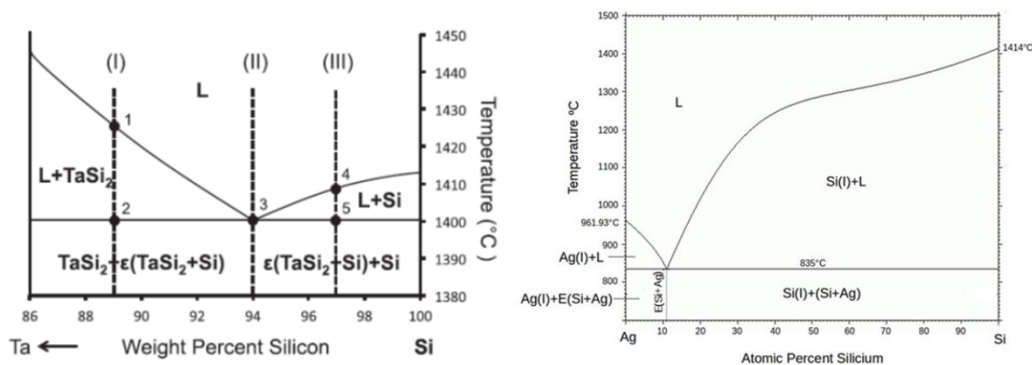


Fig. 2. Phase diagrams of TaSi₂/Si – on the left, composite nanoparticles, on the right - Ag/Si.

Molecular dynamics simulation.

Modeling of the process of formation of composite nanoclusters [7] is consistent with experiments on the production of core-shell nanoparticles. The time estimate based on the results of molecular dynamics modeling required for phase separation does not exceed 1 μs, and the diffusion rate increases significantly with increasing temperature. In the electron beam method used in this work, evaporation by a relativistic electron beam followed by condensation of vapors in an inert gas stream, high temperatures are reached, therefore, the diffusion rate is high enough for phase separation and there will be enough time for the process of separation and formation of a core-shell particle. The creation of a Cu@Si core-shell nanoparticle from a liquid fcc phase of randomly distributed silicon and copper atoms in a lattice with a 10% silicon content occurs at a cooling rate of 1 K / ps. The formation of Janus-like nanoparticles in the initial configuration in the form of two liquid contacting nanoclusters with a high silicon content of 50% occurs at high cooling rates compared to core-shell nanoparticles. Cu@Si forms a Jan-like nanocluster with a decrease in the cooling rate. The structure and internal structure of the Cu @ Si composite cluster depend on the type of initial objects, the concentration of silicon in the alloy, and the crystallization rate.

The plasmon resonance of Cu@SiO₂ nanoparticles was detected (Fig. 3). The dipole moments of Ag / Si, TaSi₂ / Si nanoparticles are determined. The effect of composite nanoparticles on the relaxation time of nematic liquid crystals was revealed [8]. The electrophysical characteristics of the composite TaSi₂ / Si nanoparticle (nanosize Schottky diode) were determined [9].

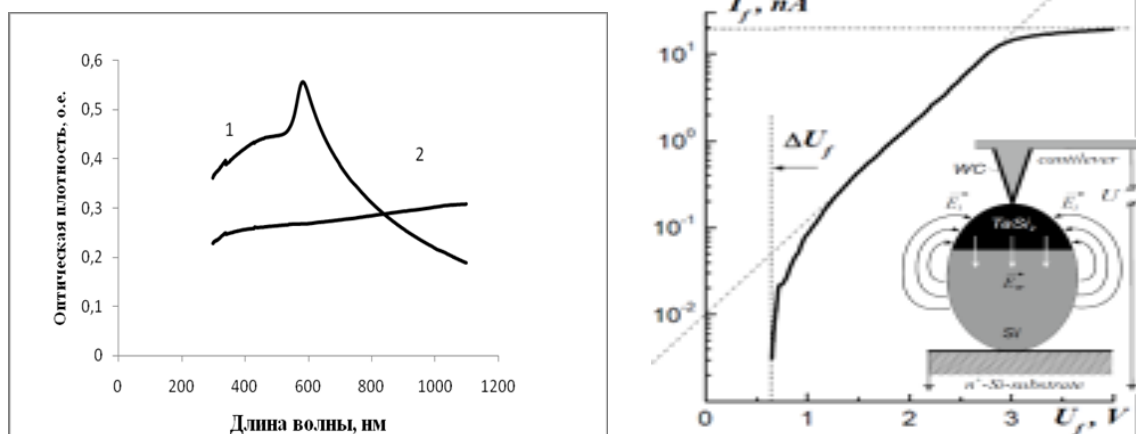


Fig. 3. a - optical absorption spectrum of the core / shell nanoparticles Cu @ SiO₂ (1), micron powders of copper (2) and b - I-V curve.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation [project number 18-79-10143].

References

1. D. G. Baranov, D. A. Zuev, S.I. Lepeshov et al. // V. 4, No. 7 / July 2017 / Optica
2. M.I. Lerner, A.V. Pervikov, E.A. Glazkova et al. // Powder Technology. 2016; 288: 371–378. doi: 10.1016/j.powtec.2015.11.037
3. I.N. Saraeva, N. Van Luongac, S. I. Kudryashov et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Volume 360, 1 June 2018, Pages 125-131.
4. A.V. Nomoev, S.P. Bardakhanov, M. Schreiber et al. // Nanomaterials. 2015. V. 5. № 1. 26-35.
5. A.V. Nomoev, S.P. Bardakhanov, M. Schreiber et al. // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2015. V. 6. № 1. 874-880.
6. A.V. Nomoev, A.R. Radnaev, S.V. Kalashnikov // Chemical Physics Letters. 2016. V.651. pp.274-277.
7. N.V. Yumozhapova, A.V. Nomoev, Y.Y. Gafner // Solid State Phenomena. Vol. 271. pp. 47-50. 2018.
8. S.V. Kalashnikov, N.A. Romanov, A.V. Nomoev // Journal of Applied Physics. 2016. V. 119. № 9. 094304.
9. A.V. Nomoev, N.A.Torhov, E.Ch. Khartaeva et al. // Chemical Physics Letters. 2019. Vol. 720. pp 113-118.

ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

© В.А. Ворожцов¹, В. Л. Столярова¹

¹ – Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9. e-майл: v.stolyarova@spbu.ru

Аннотация

Принимая во внимание актуальность изучения оксидных материалов (стекол, керамики, покрытий) при высоких температурах до 3000 К, проведен обзор результатов, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии для боратных, силикатных, цирконатных и гафнатных систем. Рассмотрены особенности процессов испарения указанных систем: ассоциация, диссоциация и полимеризация молекулярных форм пара. Обсуждаются термодинамические свойства изученных систем и модельные подходы для их описания, в частности, обобщенная решеточная теория ассоциированных растворов.

Ключевые слова: оксидные системы и материалы, высокотемпературная масс-спектрометрия, моделирование.

OXIDE SYSTEMS AND MATERIALS AT HIGH TEMPERATURES: EXPERIMENT AND MODELING

V.A. Vorozhtcov¹, V.L. Stolyarova¹

¹ – Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, Saint Petersburg 199034, Russia, e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Abstract

With regard to the urgency of oxide materials (glasses, ceramics, coatings) at high temperatures up to 3000 K review on the results obtained by high temperature mass spectrometric method for borate, silicate, zirconate and hafnate systems was carried out. Features of vaporization processes of the systems mentioned such as association, dissociation and polymerization of vapor species were considered. Thermodynamic properties of the systems under study and model approaches for their description in particular the generalized lattice theory of associated solutions were discussed.

Keywords: oxide systems and materials, high temperature mass spectrometry, modeling.

Успешная разработка и применение неорганических оксидных материалов при высоких температурах предъявляют особые требования к информации о процессах испарения и термодинамических свойствах оксидных систем как основы таких материалов как стекла, керамика, покрытия, нашедших широкое применение в ядерной энергетике, металлургии, авиа- и ракетостроении, при решении важных экологических задач. Неоднократно показано, при воздействии высоких температур наблюдается изменение физико-химических свойств оксидных материалов из-за изменения химического или фазового состава вследствие избирательного испарения компонентов. Систематическое изучение процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем и материалов методом высокотемпературной масс-спектрометрии было начато в конце семидесятых годов по инициативе и под руководством М.М. Шульца [1]. Следует отметить, что в ряду работ, выполненных в последние годы указанным методом, оксидные системы, по-прежнему представляют наибольший интерес при проведении экспериментальных исследований [2].

Основы метода высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем и материалов рассмотрены, в частности, в монографии [3]. Закономерности испарения и особенности термодинамического описания боратных, силикатных и цирконатных систем, найденные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, обобщены в обзорах [2-8], опубликованных в последние годы. Однако полученные недавно впервые экспериментальные данные о составе пара и термодинамических свойствах силикатных систем, содержащих оксид висмута, с одной стороны, и систем, содержащих оксиды редкоземельных элементов, циркония и гафния (помимо [9]), с другой, представляющие значительный интерес, ранее

систематически не рассматривались. Именно по этой причине в настоящей работе отдано предпочтение именно указанным объектам исследования.

Висмутосиликатные системы привлекают внимание в связи с возможностью создания оптических устройств для хранения данных, фоторезисторов, скинтилляторов [10], а также благодаря обнаруженному в них явлению инфракрасной люминесценции важному для дальнейшей разработки волоконных световодов и волоконных лазеров [11,12]. Вызывает интерес способность висмутосиликатных стёкол поглощать ионизирующее излучение, сохраняя прозрачность в видимой области спектра [13], а также рассмотрение этих стекол как безопасного аналога оксида свинца в различных элементах электронных схем и в микроэлектронике [14].

В настоящее время керамика на основе оксида циркония и редкоземельных элементов (РЗЭ) активно применяется для получения материалов высшей огнеупорности, таких как термобарьерные покрытия и формы для литья деталей газотурбинных двигателей [15, 16]. Важным достоинством рассматриваемых систем является низкая летучесть их компонентов при температурах до 2200 К, что позволяет избежать изменений физико-химических свойств высокотемпературных материалов вследствие отсутствия избирательного испарения компонентов в циклах нагрева-охлаждения. Известно, что введение РЗЭ к керамике, содержащей оксид циркония, приводит к формированию метастабильных твёрдых растворов, обеспечивающих отсутствие фазовых превращений в рассматриваемых системах в широком интервале температур до 1273 К [17, 18]. При более высоких температурах метастабильный твёрдый раствор претерпевает фазовый переход с образованием гетерогенной системы из двух стабильных твёрдых растворов, следствием чего становится потеря эксплуатационных свойств высокотемпературного материала [17, 19]. Предполагается, что частичная или полная замена ZrO_2 на HfO_2 должна способствовать увеличению интервала рабочих температур керамики высшей огнеупорности из-за более высоких температур фазовых переходов HfO_2 и уменьшения объёмных эффектов таких переходов [9, 20]. Следовательно, целесообразно изучение процессов испарения керамики, содержащей HfO_2 или смесь ZrO_2 и HfO_2 .

Отметим наиболее важные особенности процессов испарения индивидуальных оксидов рассматриваемых бинарных и многокомпонентных оксидных систем. Изучение процессов испарения индивидуального Bi_2O_3 проводилось неоднократно [21-24]. В работах [21-23] показано, что при температурах 950-1200 К основными формами пара над Bi_2O_3 , испаряющимся из платиновой эффузионной камеры, являются O_2 , Bi , BiO , Bi_2 , Bi_2O_2 , Bi_2O_3 , Bi_3O_4 , Bi_4O_6 с преобладанием атомарного висмута и молекулярного кислорода. Онияма и Волбек [24] пришли к выводу, что начальная стадия испарения Bi_2O_3 характеризуется избирательным испарением кислорода до достижения состава конденсированной фазы, отвечающего молярному соотношению O/Bi , равному 1.23, и испаряющемуся в дальнейшем конгруэнтно. Установлено [25-26], что в паре над SiO_2 в температурном интервале 1610-2038 К основными молекулярными формами являются O , O_2 , SiO и SiO_2 с преобладанием SiO над SiO_2 . Испарение индивидуальных оксидов циркония и РЗЭ рассмотрено в [26, 27]. Показано, что индивидуальный ZrO_2 переходит в газовую фазу в основном с диссоциацией до ZrO и O , но при этом наблюдается параллельный процесс испарения без диссоциации. Парциальное давление пара (p_i) ZrO_2 над ZrO_2 составляет не более 50 % от p_{ZrO} при температурах 2500-2715 К [26, 27]. Переход в газовую фазу оксидов РЗЭ характеризуются преимущественно диссоциативным испарением на соответствующий монооксид и кислород [26, 27].

Оксиды РЗЭ в значительной степени различаются по летучести, однако даже для наиболее летучих из них переход в газовую фазу наблюдается только при температурах более 2000 К. Испарение индивидуального HfO_2 протекает аналогично испарению ZrO_2 , но молекулярные формы пара HfO_2 до температур 3000 К не найдены [21, 28-32].

Обсуждение результатов исследований процессов испарения и термодинамических свойств систем $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$, $Bi_2O_3-SnO_2$, $K_2O-Bi_2O_3-TiO_2$, $Bi_2O_3-Fe_2O_3$ проведено в обзоре [5]. Рассмотрим последние работы, опубликованные в этом направлении при изучении систем $Bi_2O_3-SiO_2$ [33, 34], $Bi_2O_3-P_2O_5$ [35] и $Bi_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ [35]. Впервые установлено [33, 34], что при температурах 950-1050 К в паре над системой $Bi_2O_3-SiO_2$ наблюдаются только атомарный висмут и кислород. В температурном интервале 1050-1200 К в паре над образцами системы $Bi_2O_3-SiO_2$ обнаружены также молекулярные формы Bi_2 , BiO и Bi_4O_4 , при этом происходило быстрое избирательное испарение Bi_2O_3 и обогащение конденсированной фазы SiO_2 . Переход в газовую фазу SiO_2 в виде SiO и O наблюдался при температурах выше 1800 К после полного испарения оксида висмута. Активности Bi_2O_3 в системе $Bi_2O_3-SiO_2$ при температуре 1000 К определены методом дифференциальной масс-спектрометрии [34], что позволило определить энергию Гиббса смешения ΔG и избыточную энергию Гиббса ΔG^E в рассматриваемой системе. Полученные значения термодинамических свойств в системе

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ были сопоставлены с результатами моделирования в рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) [36], что дало возможность рассмотреть связь между термодинамическими свойствами висмутосиликатных стёкол и их структурой [35]. При изучении высокотемпературного поведения системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, включая систему $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, показано, что основные тенденции ее испарения аналогичны системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [33-35]. Однако при температурах 1500-1700 К в паре над образцами указанной трехкомпонентной системы были идентифицированы также PO и PO_2 . Методом дифференциальной масс-спектрометрии были определены активности оксида висмута в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К, а значения активностей P_2O_5 и SiO_2 , а также избыточной энергии Гиббса были по методу Даркена [37]. Величины ΔG^E при температурах 950 К и 1273 К свидетельствовали о значительных отрицательных отклонениях от идеального поведения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Проиллюстрирована возможность применения метода Колера [38] для расчёта величин ΔG^E стеклообразующих расплавов и стёкол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температурах 950 К и 1273 К [35]. Как следует из проведённого рассмотрения, образцы систем, содержащих Bi_2O_3 , P_2O_5 и SiO_2 , характеризуются избирательным испарением Bi_2O_3 , причём основные молекулярные формы соответствуют составу пара над индивидуальными оксидами, составляющими как бинарные, так и трехкомпонентную системы.

Основные результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств систем на основе оксидов РЗЭ, циркония и гафния методом высокотемпературной масс-спектрометрии [31-42] приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств систем, содержащих оксиды гафния и редкоземельных элементов, выполненных методом высокотемпературной масс-спектрометрии [28-32, 39-47].

Система	Температура, К	Состав пара (в порядке уменьшения парциальных давлений)	Полученные термодинамические свойства	Литература
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2843	$\text{YO}, \text{HfO}, \text{O}$	p_i^*	[28]
	2843	$\text{YO}, \text{HfO}, \text{O}$	$a_i^{**}, \gamma_i^{***}, \Delta G^{****}, \Delta G^E{}^{*****}$	[29]
	2735	$\text{YO}, \text{O}, \text{HfO}, \text{HfO}_2$	p_i	[30]
	2109-2267	YO, O	$p_i, \Delta_v H_i{}^{*****}$	[31]
$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2600	$\text{ScO}, \text{O}, \text{HfO}$	p_i	[32]
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2096-2331	NdO, O	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[39]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2154-2610	$\text{GdO}, \text{O}, \text{HfO}$	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[39]
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2190-2447	LaO, O	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[40]
	2337	LaO, O	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[41]
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	2690-2850	$\text{ZrO}, \text{O}, \text{YO}, \text{HfO}, \text{ZrO}_2$	p_i	[42]
	2700-2925	$\text{ZrO}, \text{O}, \text{YO}, \text{HfO}$	$p_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[43]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2500	$\text{GdO}, \text{O}, \text{YO}$	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[44, 46, 47]
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2337	$\text{LaO}, \text{O}, \text{YO}$	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[45, 46]

где p_i^* – это парциальное давление молекулярной формы пара; a_i^{**} – это активность компонента; γ_i^{***} – коэффициент активности компонента; ΔG^{****} – энергия Гиббса смешения; $\Delta G^E{}^{*****}$ – избыточная энергия Гиббса; $\Delta_v H_i{}^{*****}$ – парциальная молярная энтальпия испарения компонента.

На основе ОРТАР [36] рассмотрены корреляции термодинамических свойств и структуры в системах $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [46, 47] и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [46]. Проведено сопоставление данных оптимизации по указанной модели с результатами, полученными на основе подхода Редлиха-Кистера [48].

Авторы признательны РФФИ за поддержку данного исследования согласно проектам №№ 16-03-00940 и 19-03-00721, а также СПбГУ за грант CONF2019_2, PURE ID38629438.

Литература

1. Роль М.М. Шульца в развитии масс-спектральных термодинамических исследований оксидных систем и материалов / Столярова В.Л. // Вестник Санкт-Петербургского университета 4(1), 133-141 (2010).

2. Review KEMS 2012 till 2017 / Stolyarova V.L.// *Calphad* 64 (3), 258-266 (2019).
3. Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems - Chichester. John Wiley & Sons Ltd, 1994 - 434 p.
4. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems/ Stolyarova V.L.// *Applied Solid State Chem.* 1, 26-30 (2017).
5. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов / Столярова В. Л. // *Успехи химии* 85(1), 60–80 (2016).
6. Vaporization and Thermodynamics of Glass-Forming Oxide Melts: Mass Spectrometric study and modeling/ Stolyarova V.L. // *J. Materials Science and Chemical Engineering.* 3(7), 81-86 (2015).
7. Vaporization Processes and Thermodynamic Properties of Oxide Systems Studied by High Temperature Mass Spectrometry / Stolyarova V.L. // *ECS Transactions* 46, 55-68 (2013).
8. High Temperature Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties and Vaporization Processes of Oxide Systems: Experiment and Modeling / Stolyarova V.L. // *The Open Thermodynamics J.* 7, 57-70 (2013).
9. Особенности термодинамического описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах / Столярова В. Л., Ворожцов В. А. и Лопатин С. И. // *Труды Кольского научного центра РАН* (2-1), 104–109 (2018).
10. Effect of phosphorus oxide additives on the colour and production conditions of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ glass / Velikanova E. Yu., Gorashchenko N. G. // *Glass. Ceram.* 68(7), 209–210 (2011).
11. 6. Новые оптические материалы. Результаты фундаментальных исследований / Дианов Е. М. // *Вестн. РАН.* 79(12), 1059–1081 (2009).
12. 7. Structure of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses / Nanba T., Tabuchi H., and Miura Y. // *Proceedings of XX Int. Congress. Glass. Ceramic Society of Japan.* 10–11 (2004).
13. 8. Interaction of 662 keV Gamma-rays with Bismuth-based Glass Matrices / Kaewkhao J., Kirdsiri K., and Limkitjaroenporn P. // *J. Kor. Phys. Soc.* 59(2), 661–665 (2011).
14. Review of Bi_2O_3 -based glasses for electronics and related applications / Maeder T. // *Int. Mater. Rev.* 58(1), 3–40 (2013).
15. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения (обзор) / Зимичев А. М., Соловьёва Е. П. // *Авиац. матер. технол.* (3), 55–61 (2014).
16. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs / Nicholls J. R., Lawson K. J., Johnstone A., and Rickerby D.S. // *Surf. Coat. Technol.* 151-152, 383–391 (2002).
17. Thermal barrier coating materials / Clarke D. R., Phillpot S. R. // *Mater. Today.* 8, 22–29 (2005).
18. Ytria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: the influence of hafnia addition on TBC structure and high temperature behaviour / Ibégazène H., Alperine S., and Diot C. // *J. Mater. Sci.* 30, 938–951 (1995).
19. Ceramic materials for thermal barrier coatings / Cao X. Q., Vassen R., and Stoeber D. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 24(1), 1–10 (2004).
20. Глушкова В. Б., Кравчинская М. В., Кузнецов А. К., Тихонов П. А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов - Л. Наука, 1984 - 176 с.
21. Масс-спектрометрическое изучение испарения оксида висмута / Казенас Е. К., Чижиков Д. М., Цветков Ю. В. и Ольшевская М. В. // *Докл. АН СССР.* 207(2), 354–355 (1972).
22. Термодинамическое исследование испарения и газофазных реакций в парах над окисью висмута / Семёнов Г. А., Франциева К. Е. // *Тез. докл. Иваново.* 310–313 (1979).
23. Mass-spectrometric investigation of gas phase equilibria over bismuth trioxide / Sidorov L. N., Minayeva I. I., Zasorin E. Z., Sorokin I. D., and Borshchevskiy A. Y. // *High temperature science* 12(3), 175–196 (1980).
24. Phase Equilibria in the Bismuth-Oxygen System / Oniyama E., Wahlbeck P. G. // *J. Phys. Chem. B.* 102(22), 4418–4425 (1998).
25. Термодинамические свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах / Бондарь В. В., Лопатин С. И. и Столярова В. Л. // *Неорг. матер.* 41(4), 434–441 (2005).
26. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов - М. ЛКИ, 2008 - 480 с.
27. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by KEMS / Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., and Karachevtsev F. N. // *J. All. Compd.* 794, 606–614 (2019).
28. Сублимация огнеупорной керамики на основе твёрдых растворов в системах $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ / Семёнов Г. А., Белов А. Н., Байдин В. Н., Иванаскас П. И., Вишняускас В. В., Маяускас Й. С., Караулов А. Г. и Тарануха Н. В. // *Изв. АН ЛитССР.* 5(В), 115–120 (1977).

29. Термодинамика бинарных твёрдых растворов оксидов циркония, гафния и иттрия по данным высокотемпературной масс-спектрометрии / Белов А. Н., Семёнов Г. А. // Журн. физ. хим. 59(3), 589–592 (1985).
30. Исследование квазибинарных систем $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ / Марушкин К. Н., Алиханян А. С. // Журн. неорг. хим. 36(10), 2637–2642 (1991).
31. Масс-спектрометрическое исследование керамики высшей огнеупорности / Каблов Е. Н., Фоломейкин Ю. И., Столярова В. Л. и Лопатин С. И. // Докл. АН СССР. 463(1), 63–66 (2015).
32. Mass-spectrometric investigation of components of solid solutions in $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ system / Semenov G. A., Kuligina L. A., Teterin G. A., Menchuk E. M., and Shkol'nikov T. M. // Sov. Prog. Chem. 52(11), 1–3 (1986).
33. Термодинамические свойства силикатных стёкол и расплавов: IX. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / Столярова В. Л., Шугуров С. М., Лопатин С. И. и Емельянова К. А. // Журн. общ. химии. 84(3), 359–363 (2014).
34. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties of binary glass-forming systems containing Bi_2O_3 / Stolyarova V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., and Shugurov S. M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 28(7), 801–810 (2014).
35. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system / Vorozhtcov V.A., Stolyarova V. L., Lopatin S.I., Shugurov S. M., Shilov A. L., and Sapega V.F. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 31(1), 111–120 (2017).
36. Cooperative orientation effects in solutions / Barker J. A. // J. Chem. Phys. 20(10), 1526–1532 (1952).
37. Application of the Gibbs-Duhem equation to ternary and multicomponent systems / Darken L. S. // J. Am. Chem. Soc. 72(7), 2909–2914 (1950).
38. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den Zugehörigenbinären Systemen / Kohler F. // Monatsh. Chem. 91(4), 738–740 (1960).
39. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., and Kuznetsov N. T. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013(26), 4636–4644 (2013).
40. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate / Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sakharov K. A., Sevastyanov V. G., and Kuznetsov N. T. // J. Alloy. Comp. 735, 2348–2355 (2018).
41. Thermodynamic properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system at high temperatures / Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., and Shilov A. L. // Thermochim. Acta. 668, 87–95 (2018).
42. Масс-спектрометрическое исследование испарения тройных твёрдых растворов системы $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ / Белов А. Н., Семёнов Г. А. // Докл. АН СССР. Неорг. матер. 25(6), 994–997 (1989).
43. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system / Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., and Kuznetsov N. T. // Mater. Chem. Phys. 153, 78–87 (2015).
44. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system / Kablov E. N., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., and Folomeikin Y. I. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 31(13), 1137–1146 (2017).
45. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by the high-temperature mass spectrometric method / Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., O. B. Fabrichnaya, M. O. Ilatovskaya, and Karachevtsev F. N. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 32(9), 686–694 (2018).
46. Thermodynamic description of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures / Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., and Lopatin S. I. // Calphad. 65, 165–170 (2019).
47. Особенности термодинамического описания свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ / Ворожцов В. А., Шилов А. Л. и Столярова В. Л. // Журн. общ. хим. 89(3), 452–457 (2019).
48. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions / Redlich O., Kister A. T. // Ind. Eng. Chem. 40(2), 345–348 (1948).

УДК 661.882:668.816

АНАЛОГИ ПРИРОДНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МИНЕРАЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

© А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Е.С. Щукина
ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Россия, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14. e-mail:
nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Аннотация:

Изучено фазообразование в системе $Na_2O-TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_2O$ в условиях её гидротермальной обработки, что явилось основой для разработки технологии новых видов ионообменников со структурой минерала иванюкит – $Na_4(TiO)_4(SiO_4)_3 \cdot 4-6H_2O$. Показано, что избыточное количество Na и Si по отношению к Ti, и щелочная среда pH до 12, обеспечивают «пересыщение» системы по структурообразующим компонентам и регулируют скорость образования титаносиликатного прекурсора, стабилизируя его структуру, фазовый состав и морфологию частиц. Своеобразие взаимосвязи тетраэдров SiO_4 и октаэдров TiO_6 в иванюките способствуют формированию каналов, где находятся подвижные катионы Na^+ и молекулы воды. Этот факт в сочетании с развитой мезопористой поверхностью частиц иванюкита позволяет использовать синтетический иванюкит как эффективный катионит.

Ключевые слова: сорбент, каркасная структура, минерал иванюкит, фазообразование, мезопористая поверхность.

SYNTHETIC ANALOGUES OF NATURAL TITANOSILICATE MESOPOROUS MINERALS AS PROMISING FUNCTIONAL MATERIALS. SYNTHESIS AND APPLICATION

A.I. Nikolaev, L.G. Gerasimova, M.V. Maslova, E.S. Shchukina

FRC KSC RAS, 184209, Russia, Apatity, 14 Fersman Street. e-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Abstract:

Phase formation upon hydrothermal crystallization in the $Na_2O-TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_2O$ system has been studied in depth. The obtained results provided the basis for the development of technology for new types of ion-exchangers with the structure of the mineral ivanukite - $Na_4(TiO)_4(SiO_4)_3 \cdot 4-6 H_2O$. It was shown that an excessive amount of Na and Si with respect to Ti (mol) and an alkaline medium up to pH 12 affect the rate of the ivanukite crystallization. The optimal conditions producing the pure ivanukite phase with designed structure, chemical composition and morphology have been found. The framework composes corner-sharing SiO_4 tetrahedra and TiO_6 octahedra linked through bridging oxygen atoms and provide pore system with channels containing H_2O molecules and exchangeable Na^+ cations. The synthetic ivanukite with wide-pore microporous framework is considered to be perspective cation-exchanger.

Key words: ivanukite, framework, phase formation, ion-exchanger, porosity

Интерес к природными синтетическим щелочным титаносиликатам (Ti-Si) обусловлен их универсальными свойствами. Так, Ti-Si превосходят широко используемые для сорбции цеолиты не только по более высоким сорбционным

характеристикам, но и по термической стабильности и селективности. Определение условий формирования таких минералов в природе позволяет подобрать компоненты и параметры для направленного синтеза их аналогов с мезапористых частиц. Титаносиликатов используются для иммобилизации радиоактивных изотопов из водных растворов, очистки вод от цветных тяжелых металлов, разделение газовых смесей, как сорбенты-носители для медицины. Синтез минералоподобных Ti-Si разработан сравнительно недавно [1], но за рубежом уже многие разработки реализованы, например Ti-Si марки ETS-4 [2, 3], IONSIVIE-911 со структурой минерала ситинакит [4]. В уртиках месторождения Коашва (Кольский полуостров) обнаружены новые виды Ti-Si минералов - иванюкиты [5, 6].

Описание технологии иванюкита и её физико-химическое обоснование является предметом настоящего сообщения. Авторы разработали технологию иванюкита, которая по многим параметрам превосходит известные способы, поскольку основана на использовании доступного титансодержащего сырья и современных технологических приемов, обеспечивающих высокие физико-технические свойства конечного продукта.

Для проведения экспериментов использовали титановую соль - аммоний титанилсульфат – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – СТА, которую получали из титанита, выделенного из отходов обогащения хибинских апатито-нефелиновых руд [7]. Источник кремния - раствор жидкого стекла концентрации, мас.% SiO_2 -31.5; Na_2O -10, плотность – 1.43 г/дм³. Показатель pH при синтезе, равный 11.5 регулировали добавкой щелочи NaOH. Раствор СТА (концентрация, моль/л: TiO_2 - 1, H_2SO_4 – 1.1-1.5) и щелочные реагенты смешивали в заданном количестве и выдерживали смесь в течение 2 ч. Полученный при этом гелеобразный прекурсор, помещали в автоклав и выдерживали его при 200°C в течение 72 ч. Фазовый состав, полученных при гидротермальном синтезе осадков, устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000.

Судя по формуле $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мольное отношение в иванюките Si/Ti и Na/Ti равно 0.7 и 1.0. Проведение синтеза со стехиометрическим

расходом компонентов не позволяет получить иванюкит. Для определения оптимальных условий синтеза, гарантирующих образование иванюкита, проведены исследования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ с изменением мольного расхода Na и Si по отношению к Ti, определяющих солевую массу системы и обеспечивающих ее «пресыщение» как основного условия необходимого для формирования кристаллической фазы. Фиксированными были – содержание Ti, воды и pH.

По результатам изучения фазообразования в системе построена зависимость в координатах состав системы - свойство твердой фазы [8]. Полученное кристаллизационное поле состоит из девяти зон (рис 1). Нами отмечено, что в зоне VI, ограниченной изменением мольных концентраций Si и Na по отношению к Ti соответственно 3.9-5.5 и 3.5-4.8 формируется твердая фаза в виде двух структурных разновидностей иванюкита - с тригональной структурой кристаллов (Т)- $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и с кубической структурой (С) - $\text{Na}_3\text{H}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В зоне III кристаллизуется монофазный осадок со структурой зорита - $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. В других зонах системы формируются поликомпонентные осадки, содержащие в различном количестве титаносиликатные фазы - натисит, ситинакит, зорит, иванюкит, а также TiO_2 анатаз и кварц.

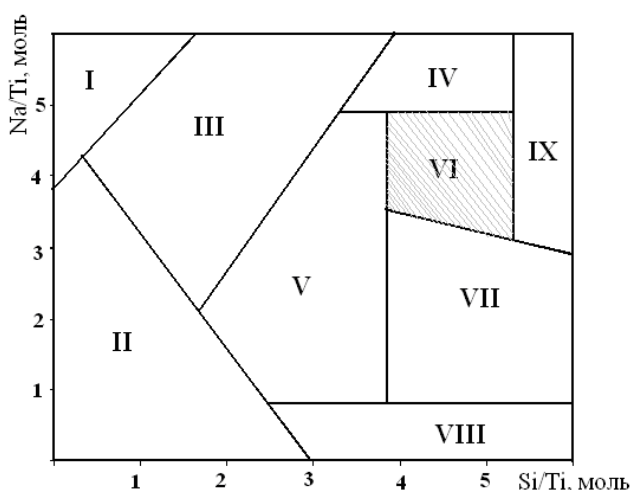


Рисунок 1. Кристаллизационное поле щелочных титаносиликатных твердых фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Дифрактограммы образцов в зоне VI, условия которых указаны в табл. 1, практически идентичны (рис. 2). Структурные разновидности иванюкита проявляются незначительным смещением основного пика (100) у образцов со смешанной структурой 1 и 2. У этих же образцов интенсивность пика 211 значительно выше по сравнению с образцом 3, что свидетельствует о его монофазном составе. Поверхностные свойства определяли по адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ) на приборе TriStar 3020 (табл. 1).

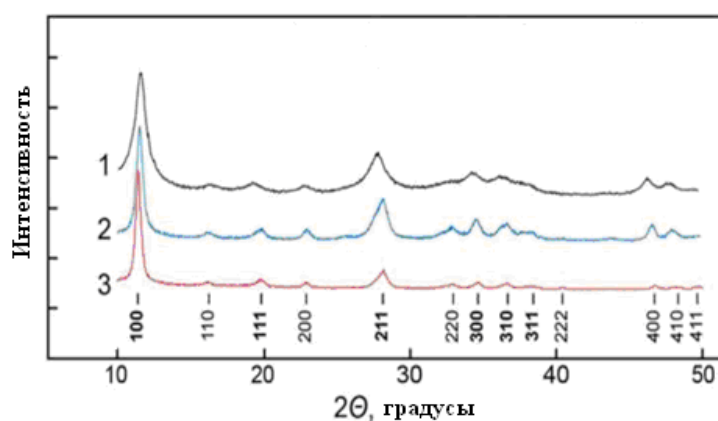


Рисунок 2. Дифрактограмма образцов

Таблица 1. Поверхностные свойства образцов иванюкита.

№ образца	Расход компонентов при синтезе иванюкита в зоне VI	Поверхностные свойства		
		Суд, м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
1	4.1Na:Ti:5.0Si:160H ₂ O иванюкит-Т+ иванюкит-С	150.2±1.3	0.75	15.0
2	4.5Na:Ti:4.2 Si:160H ₂ O иванюкит-Т+ иванюкит-С	137.6±1.0	0.78	16.0
3	3.9Na:Ti:5.5Si:160H ₂ O иванюкит-С	134.9±1.1	0.81	15.5

Высокие показатели удельной поверхности иванюкита (135-150 м²/г) и пористости (общий объем пор – 0.75-0.81 см³/г), а также наличие подвижных внекаркасных катионов Na⁺, и молекул воды оказывают положительное влияние на скорость и полноту обменных процессов, протекающие в сорбционных системах. Определена сорбционная емкость (E) иванюкита у образца 2 по отношению к катионам Cs⁺, Sr²⁺ и Co²⁺, в мг-экв/г: E_{Cs}– 2.9; E_{Sr}– 4.5; E_{Co}– 3.2. Получен патент на изобретение [9].

Разработана методика гранулирования титаносиликатного прекурсора без использования дополнительных реагентов, обеспечивающая высокую устойчивость гранул к длительному динамическому воздействию при сохранении их сорбционных характеристик (рис. 3).



Рисунок 3. Иванюкит гранулированный. Размер гранул – 1-1.3 мм

Разрабатываются методики получения других структурных видов титаносиликатов с использованием сульфатных титановых солей. В частности, предложена схема ступенчатого синтеза слоистого титаносиликата АМ-4 ($\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) со структурой схожей с минералами линтисита и тундрита. Установлено, что в кислой среде АМ-4 трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, который селективно извлекает одновалентные катионы, что позволило использовать его для извлечения серебра из технологических растворов сложного состава и ^{137}Cs из ЖРО [10]. Серебросодержащая форма SL3-Ag обладает фотокаталитическими свойствами.

Отработанный радиоактивный сорбент можно перевести в устойчивую титанатную керамику, представляющую собой твёрдую высокоактивную фарфоровидную массу, близкую по составу к керамикам Синрок-типа [11].

Литература

1. Wang X., Jacobson A. J. Crystal structure of the microporous titanate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction data. Chem. Commun. 1999, p. 973 – 974.
2. Wang X., Jacobson A. J. Crystal structure of the microporous titanate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction data //Chem. Commun. - 1999. - Is. 11. - P. 973 – 974.

3. Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Jr A.S. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using $Ti(SO_4)_2$ // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2005. - V. 81, Is. 1-3. - P. 1 – 10.
4. Перовский И.А., Бурцев И.Н. Гидротермический синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения // *Вестник Коми НЦ РАН. Сыктывкар.* – 2013. - №3. - С 16-19.
5. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // *American Mineralogist.* - 2009. - Vol. 94. - P. 1450–1458.
6. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. Microporous titanosilicates of the lintsite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions // *Minerals as Advanced Materials II Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012. P. 229–238.*
7. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Shchukina E.S. Synthesis of a titanium (IV)-based sorbent and potentialities of its usage for extracting cations of non-ferrous metals // *Non-ferrous Metals.* – 2017. - №2. - P. 32 - 36.
8. Pavel C.C., Vuono D., Catanzaro L. et al. Synthesis and characterization of the microporous titanosilicates ETS-4 and ETS-10 // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2002. V.56, Is.2. – P. 227-239.
9. Пат. 2568699 РФ Способ получения натрийсодержащего титаносиликата. Опубл. 20.11.2015, Бюл. №32.
10. Калашникова Г.О. Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путём обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов синтез, свойства и перспективы использования): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2016. 23 с.
11. Britvin S.N., Gerasimova L.G., Ivanyuk G.Yu. et al. Application of titanium-containing sorbents for treating liquid radioactive waste with the subsequent conservation of radionuclides in Synroc-titanate ceramics // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2016. V. 50. № 4. P. 599–607.*

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

© Ярославцев А.Б.¹⁻³

1. *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

2. *Институт проблем химической физики РАН*

3. *Высшая школа экономики*

Ионообменные мембраны широко востребованы в современной альтернативной энергетике, включая такие устройства, как топливные элементы, металл-ионные аккумуляторы, установки обратного электролиза. Как правило, их роль заключается в селективном ионном переносе ионов определенного заряда и предотвращению переноса электронов, противоположно заряженных ионов или молекул топлива (водород, метанол и пр.). В соответствии с этим их основными свойствами являются ионная проводимость и селективность процессов переноса. Причем эти свойства, как правило, являются антагонистами – чем выше проводимость, тем ниже селективность и наоборот. Улучшить свойства мембран можно с использованием различных подходов, среди которых можно выделить модификацию их поверхности или объема, получение привитых (псевдогомогенных) мембран.

Ключевые слова: *ионообменные мембраны, гибридные мембраны, привитые мембраны, модификация, наночастицы, ионная проводимость, селективность, топливные элементы.*

Энергия является одним из старейших и, пожалуй, наиболее важным продуктом, производимым человечеством. Без нее невозможно ни одно другое производство, впрочем как и само существование человека во многих уголках нашей планеты. Длительное время основным энергоносителем являлись дрова. Однако начиная с 1900 года в каждый новый век человечество входило с новым энергоносителем. Дрова сменил уголь, уголь – нефть. Переход к новому энергоносителю приводил к повышению КПД энергосистем и позволял использовать новые более эффективные и экономически выгодные технологии. Причем если дрова и уголь господствовали безраздельно, то в 2000 году нефть занимала лишь 40% рынка энергетики. Согласно прогнозам уже в течение этого столетия нефть также потеряет свое господствующее положение, а ей на смену

придет альтернативная энергетика. В первую очередь она будет основываться на возобновляемых источниках (энергия солнца, ветра, приливов). При этом главенствующую роль будут играть солнечные батареи, ветрогенераторы [1]. Однако эти источники энергии не могут работать непрерывно. Причем максимум потребления энергии приходится именно на то время суток и года, когда эффективность солнечных батарей минимальна. Поэтому для обеспечения полного эффективного цикла необходимы системы аккумулирования энергии, среди которых главенствующую роль будут играть металл-ионные аккумуляторы и топливные элементы [2]. Кроме того топливные элементы (ТЭ) и сами могут рассматриваться в качестве возобновляемого источника энергии, если топливом в них является метанол или водород, производимые из биомассы. Эффективность работы этих устройств определяется используемыми в них материалами, важнейшими из которых являются электролиты (мембраны).

В связи с различными принципами действия, к мембранам, используемым в различных химических источниках тока, включая топливные элементы, редокс батареи, устройства обратного электролиза, литий-ионные аккумуляторы [книга] предъявляются различные требования. Несмотря на это, среди них можно выделить некоторую общность. Главным условием является наличие высокой ионной проводимости (при низкой электронной) и селективности процессов переноса [3]. Для разных устройств селективность может относиться к переносу коионов, молекул газа, но механизм их транспорта обычно достаточно близок. Целью данной публикации является описание транспортных свойств различных ионообменных мембран, перспективных для использования в химических источниках тока и описание некоторых подходов, используемых для их улучшения.

В общем случае строение ионообменных мембран обычно описывается широко известной моделью Гирке, предложенной для перфторированных материалов [4]. Благодаря протеканию процессов самоорганизации гидрофобные полимерные цепи образуют матрицу мембраны, а гидрофильные

функциональные группы, поглощая воду из окружающей среды, формируют систему пор и каналов. При этом стенки пор катионообменных мембран устилаются фиксированными ионами (например, $-\text{SO}_3^-$), образовавшимися при диссоциации функциональных групп, а внутри пор находится водный раствор, содержащий положительно заряженные противоионы. Размер пор перфторированных мембран Nafion при максимальной степени гидратации достигает 4-5 нм. При этом большая часть противоионов оказывается локализованной в Дебаевском слое толщиной около 1 нм, расположенном возле стенок пор мембран. Именно перенос в этом слое определяет ионную проводимость мембран. Чем выше содержание функциональных групп, тем выше концентрация носителей и проводимость мембран. Оставшийся объем пор заполняется электронейтральным раствором, состав которого близок к составу окружающего мембрану раствора. Небольшая по сравнению с противоионами, концентрация коионов или молекул газов определяет их перенос через мембрану и понижение ее селективности [3].

Повышение влагосодержания мембран приводит к росту размера пор и соединяющих их каналов, размер которых лимитирует ионную проводимость. Одновременно с этим повышается и объем электронейтрального раствора, локализованного в центре пор. Полагают, что состав этого раствора близок к раствору, контактирующему с мембраной [5]. В случае мембран, используемых в топливных элементах, контактирующих с насыщенным водяным паром, в центре пор должна находиться практически чистая вода, что для мембран с высоким влагосодержанием подтверждается замерзанием воды вблизи 0°C [6]. В связи с этим повышение ионной проводимости мембран должно сопровождаться понижением их селективности, что подтверждается статистическими данными для различных мембран, нанесенными на общую диаграмму, аналогичную диаграмме Робсона для газоразделения [7].

Как правило, гомогенные мембраны имеют значительное преимущество по сравнению с гетерогенными, поскольку последние обычно получают прокаткой или прессованием ионита и пластификатора. В связи с этим контакт между их

частицами является неоптимальным и такие мембраны характеризуются бимодальным распределением пор по размерам [8]. При этом наличие пор большого размера (порядка 10^3 нм) определяет понижение селективности процессов переноса. Весьма перспективным представляется использование привитых мембран, полученных прививочной полимеризацией стирола в активированных радиацией или УФ-облучением плотных полимерных пленках с последующим сульфированием. По составу такие мембраны практически идентичны гетерогенным, но отсутствие вторичной пористости делает их гораздо более селективными [9].

Показана высокая эффективность таких мембран в процессах генерации энергии с использованием обратного электролиза [9]. Развивается и альтернативный метод, в котором активация мембран осуществляется их механическим растяжением. Изменением степени прививки и сшивки можно варьировать ионообменной емкостью и влагосодержанием привитых мембран, что в итоге позволяет получать мембраны с различными свойствами, оптимизирую их ионную проводимость и селективность.

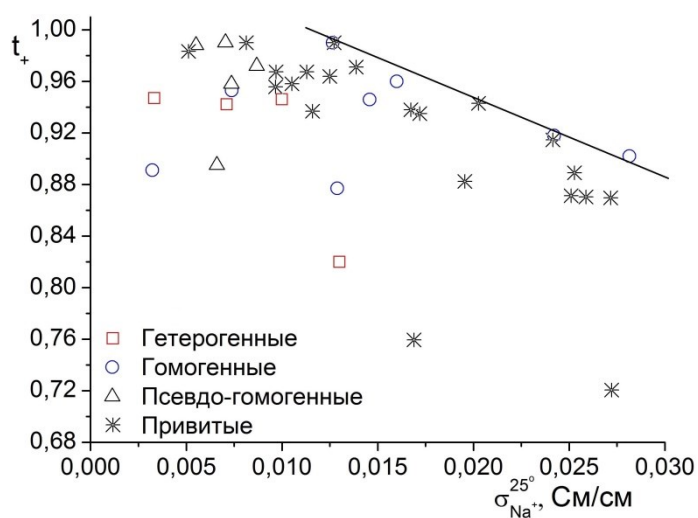


Рис.1. Зависимость потенциометрических чисел переноса ионов натрия (0,5 М/0,1 М NaCl) от их ионной проводимости в Na^+ -форме (0,5 М NaCl) для ряда ионообменных мембран, включая гомогенные, гетерогенные, псевдогомогенные и привитые по данным [9].

К сожалению, выбор коммерчески доступных мембран не столь высок и не всегда позволяет оптимизировать параметры источников тока. В этом случае используют методы, связанные с модификацией мембранных материалов. Одним из наиболее активно развивающихся подходов стало создание гибридных мембран. Работы в этом направлении развиваются как для совершенствования ионообменных мембран, так и для газоразделительных [10].

При модификации ионообменных мембран внимание исследователей обычно привлекает возможность повышения их протонной проводимости, которое обычно реализуется лишь для низкой концентрации допанта. Для объяснения этого явления предложена модель «ограниченной эластичности стенок пор мембран», в рамках которой внедрение допанта в поры мембран приводит к их расширению одновременно с расширением каналов, лимитирующих проводимость мембран [11]. Влагосодержание мембран должно оставаться почти неизменным или может несколько увеличиться за счет дополнительной сорбции воды на поверхности гидрофильных допантов. За счет увеличения суммарного размера пор растет и размер соединяющих их каналов. В результате наблюдается ускорение переноса протонов через узкие каналы и проводимости мембран в целом. При увеличении содержания допанта выше 2 об. % осмотического давления становится недостаточным для преодоления упругих сил деформации материала, поэтому влагосодержание мембран и их проводимость понижаются [11].

Важным преимуществом гибридных мембран является возможность поддержания высокой протонной проводимости при низкой влажности окружающей среды, когда проводимость обычных мембран снижается на несколько порядков за счет дегидратации и понижения объема пор и каналов. Повышения проводимости при пониженной влажности удастся добиться при внедрении в мембраны допантов с поверхностью, отличающейся выраженными кислотными свойствами, например гетерополикислот или их кислых солей. Это особенно важно для применения в топливных элементах, мощность которых при низкой влажности удастся повысить за счет использования мембран, содержащих фосфат циркония или соли гетерополикислот. Причиной повышения проводимости мембран при низкой влажности является предотвращение чрезмерного сужения пор при пониженной влажности и, как следствие, повышение размера каналов, соединяющих поры. Кроме того, при низкой влажности поверхность допанта может принимать активное участие в процессах переноса.

С точки зрения применения в топливных элементах крайне важным аспектом является понижение в гибридных мембранах переноса метанола и молекул газа за счет собственной диффузии через мембрану (кросовера). Процессы их переноса, как отмечено выше, осуществляются в первую очередь по «электронейтральному» водному раствору, локализованному в центре пор мембран. Формирование наночастиц в порах приводит в первую очередь к вытеснению «электронейтрального» раствора из центра пор мембраны. Напротив, проводимость мембран определяется переносом противоионов в дебаевском слое вдоль стенок пор. Вследствие этого перенос коионов и нейтральных молекул в гибридных мембранах осложняется, в то время как их ионная проводимость чаще слабо изменяется или повышается.

Весьма перспективным направлением можно считать создание гибридных мембран при внедрении наночастиц с модифицированной поверхностью. В первую очередь интерес представляет придание им кислотных свойств. Мембраны Нафион, содержащие наночастицы оксида кремния с привитыми сульфогруппами или фрагментами сульфоновых кислот проявили повышенную протонную проводимость и низкую проницаемость по метанолу. Существенного снижения проницаемости по метанолу удалось добиться при допировании мембран Нафион оксидами металлов, кремния и фосфорновольфрамовой кислотой. Модификация мембран сульфированными цеолитами позволила снизить проницаемость по метанолу при сохранении протонной проводимости и существенном повышении мощности метанольных топливных элементов. Создание дополнительного двойного электрического слоя у поверхности наночастиц с кислотными свойствами приводит к дополнительному вытеснению коионов и малополярных молекул из пор мембраны и к повышению селективности переноса. Перечисленные данные показывают возможность широкого практического применения гибридных мембран для конструирования топливных элементов и процессов газоразделения.

Наиболее популярными электролитами для металл-ионных аккумуляторов являются растворы солей щелочных металлов в различных апротонных растворителях. Однако их использование сопряжено с рядом недостатков, включая резкое понижение свойств аккумулятора при пониженных температурах, сложность обеспечения безопасности работы и формирование низкопроводящего слоя на поверхности анода [12]. В связи с этим в последние годы внимание исследователей все больше привлекает использование твердых и в первую очередь полимерных электролитов [13]. С этой точки зрения весьма перспективным может быть использование ионообменных мембран в литиевой или натриевой форме, наполненных вместо воды теми же апротонными растворителями [14, 15].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 17-79-30054.

Литература

1. Фортов В.Е., Попель О.С. Состояние развития возобновляемых источников энергии в мире и в России. Теплоэнергетика. 2014. № 6. с. 4-13.
2. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки. Теплоэнергетика. 2016. № 6. с. 4-18.
3. Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. Перспективы развития мембранной науки. Мембраны и мембранные технологии, 2019, Т.9, с. 59–80
4. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. p. 1687-1704.
5. Nikonenko V.V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G. Ion transfer in and through charged membranes. Structure, properties, theory. Chapter 9 in Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules, edited by A. Ciferri and A. Perico, John Wiley & Sons, Inc., 2012, p. 267-336.
6. Golubenko D.V., Safronova E.Y., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. Influence of the water state on the ion conductivity of ion-

- exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene. *Materials Chemistry and Physics* 2017, V.197, p.192-199.
7. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene. *Separation Purification Tec.* 2018, V.207, p.329–335.
 8. N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande, C. Larchet, L. Dammak, M. Fomenko, Yu. Volfkovich. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques. *Advances in Colloid and Interface Science* 2017, V.246, p.196–216
 9. Safronova E.Yu., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. New cation exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems. *J. Membrane Sci.* 2016. V. 515. p. 196–203.
 10. Yaroslavtsev A.B., Yampolskii Y.P. Hybrid membranes containing inorganic nanoparticles. *Mendeleev Commun.*, 2014, V. 24, p. 319-326.
 11. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафронова Е.Ю. Ионная проводимость гибридных мембран. *Мембраны и мембранные технологии* 2011, Т. 1, с.3-10.
 12. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Натрий-ионные аккумуляторы (Обзор). *Электрохимия*, 2018, Т.54, с.131–174.
 13. Yaroslavtsev A.B. Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Desyatov A.V./ *Nanomaterials for Electrical Energy Storage.*// in *Comprehensive nanoscience and nanotechnology*. Second edition. Ed. Andrews D.L., Lipson R.H., Nann T. V.5 Application of nanoscience. Ed. Bradshaw D.S. Elsevier. Academic. Press. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio. 2019. P. 165-206
 14. Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Lesnichaya V.A., Karelin A.I., Dobrovolsky Y.A. Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion. *Solid State Ionics*. 2017. T. 300. c. 26-31.
 15. Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B./ Solvation and sodium conductivity of nonaqueous polymer electrolytes based on Nafion-117 membranes and polar aprotic solvents./ *Solid State Ionics* 2018, V. 324, p.28–32.

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 669.26'27'28:621.762.2.242

МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА

© **В. Н. Колосов, В. М. Орлов, М. Н. Мирошниченко, Т. Ю. Прохорова**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.

И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Россия, г. Апатиты,

Мурманская обл., мкр. Академгородок, 26а. e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Аннотация

Для получения наноразмерных порошков металлов и сплавов подгруппы хрома использован способ восстановления двойных оксидных соединений этих металлов парами магния в условиях низкого статического разрежения и динамического вакуума. Приведены результаты по получению и исследованию порошков вольфрама, молибдена, хрома, смеси W-Cr и сплава Mo-W. Поверхность порошков находится на уровне 14-41 м²·г⁻¹. Средний размер кристаллитов, оцененный по величине областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, составляет 8-40 нм.

***Ключевые слова:** пары магния, магниетермическое восстановление, оксид, вольфрам, молибден, хром, порошок, удельная поверхность.*

MAGNESIUM THERMAL NANO-SIZED POWDERS OF THE CHROMIUM SUBGROUP METALS

V. N. Kolosov, V. M. Orlov, M. N. Miroshnichenko, T. Yu. Prokhorova

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre Kola Science

Centre of the Russian Academy of Sciences, Akademgorodok 26a, Apatity, Murmansk reg.

184209, Russia, e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Abstract

A method for magnesium vapor reduction of the double oxides of chromium subgroup metals at low statical underpressure and dynamical vacuum is used. The results of research of the production and investigation of tungsten, molybdenum, chromium, W-Cr mix and Mo-W alloy powders are presented. The specific surface area of the resulting powders is at 14-41m²·g⁻¹. The average crystalline grain size estimated from the value of the range of coherent X-ray scattering is 8-40 nm.

Keywords: magnesium vapors, magnesium thermal reduction, oxide, tungsten, molybdenum, chromium, powder, specific surface.

Одним из способов получения тугоплавких металлов является металлотермическое восстановление оксидных соединений. Вследствие высокой температуры плавления продуктом восстановления оксидных соединений обычно является металлический порошок. Значительное увеличение удельной поверхности порошка может быть достигнуто восстановлением двойных оксидов металлов парами магния [1, 2]. Это обусловлено тем, что восстановление происходит в объеме частицы и продукт восстановления представляет собой чередование прослоек MgO и частиц металла [3]. Наличие в составе прекурсора оксида MgO или CaO увеличивает количество прослоек. Возрастает число пор и соответственно увеличивается удельная поверхность порошков. В то же время, при восстановлении парами магния ряда оксидных соединений металлов подгруппы хрома обнаружено разделение продуктов реакций с образованием плотных слоев продукта реакции MgO вне реакционной зоны [4, 5]. Причем масса MgO, находящегося вне зоны, реакции увеличивается с повышением остаточного давления в реакторе. Удаление MgO из структуры частиц приводит к снижению пористости порошка металла и, соответственно, к уменьшению величины его удельной поверхности [4]. К снижению поверхности порошков за счет коагуляции частиц восстановленного металла приводит также высокая температура процесса.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения наноразмерных порошков металлов подгруппы хрома восстановлением их двойных оксидных соединений парами магния при пониженной температуре и давлении.

В качестве прекурсоров использовали порошки $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $MgWO_4$, $MgCr_2O_4$, $CaW_{0,35}Cr_{0,65}O_4$, $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$ и $CaW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$, которые синтезировали по методикам, описанным в [2, 5, 6]. Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [2].

Емкость с магнием (“М95”) устанавливали на дно реакционного стакана. Навески прекурсоров загружали в металлические контейнеры, которые размещали над емкостью с магнием. Над контейнерами располагался экран. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имеется отверстие для чехла термопары. Стакан устанавливали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали до давления 5–10 Па, заполняли аргоном, нагревали до требуемой температуры и вновь вакуумировали, затем или заполняли до остаточного давления аргона, не превышающего 5 кПа, или вели процесс при непрерывном вакуумировании реактора (остаточное давление 10 Па). Восстановление осуществляли при температуре 600–750°C.

Для перечисленных выше прекурсоров были рассчитаны энергии Гиббса ΔG реакций восстановления магнием. В выбранном интервале температуры расчетные значения ΔG находятся в интервале $-(530-900)$ кДж·моль⁻¹, что подтверждает высокую вероятность восстановления исследуемых двойных оксидных соединений.

При восстановлении всех рассматриваемых соединений в режиме динамического вакуума разделение продуктов не происходит. В случае наличия остаточного давления аргона в реакторе при восстановлении CaMoO_4 , $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$, MgMoO_4 и MgWO_4 наблюдается появление слоя MgO белого цвета на поверхности реакционной массы и стенках тигля выше уровня загрузки. В зависимости от состава соединения разделение оксидной и металлической фаз начинается в интервале давлений 1-5 кПа. После восстановления под слоем MgO , расположенным на поверхности реакционной массы, находится порошок соответствующего металла (молибдена, сплава Mo-W или вольфрама), содержащий CaO или MgO в соотношениях, соответствующих содержанию этих оксидов в исходных соединениях. Разделение продуктов с образованием слоев MgO вне реакционной зоны наблюдалось даже при температуре ниже температуры плавления магния. В то же время, при восстановлении MgCr_2O_4 , $\text{CaW}_{0,35}\text{Cr}_{0,65}\text{O}_4$ и $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ в приведенных выше условиях разделения продуктов реакций не происходит.

Влияние условий восстановления и состава прекурсора на характеристики порошков представлено в таблице. Из данных таблицы видно, что проведение процесса в указанных условиях позволяет полностью восстановить выбранные соединения. В результате были получены порошки вольфрама, молибдена, хрома, смеси вольфрама с хромом и сплава Mo-W с удельной поверхностью на уровне 14-41 м²·г⁻¹, что значительно превышает таковую для порошков, полученных из тех же прекурсоров при более высоких давлениях и температурах [2, 4]. Значения полной ширины дифракционных линий на половине высоты β (110) после отмывки порошков снижаются. По-видимому, это обусловлено удалением в результате отмывки мелких частиц металла. Кривые адсорбции полученных порошков всех металлов соответствуют IV типу по классификации IUPAC.

Таблица – Зависимость характеристик порошков металлов от условий восстановления оксидных соединений

Прекурсор	Условия восстановления			Характеристики реакционной массы (PM) и порошка после отмывки (ОП)				
	T, °C	P, кПа	t, ч	материал	РФА	β (110), град.	S _{БЭТ} , м ² ·г ⁻¹	d _{ОКР} , нм
MgMoO ₄	640	0.5	5	PM	Mo, MgO	0,856	-	-
				ОП	Mo	0,812	24,8	24
	720	3	4	PM	Mo, MgO	0,421	-	-
				ОП	Mo	0,315	14,7	40
CaMoO ₄	630	0.01	4	PM	Mo, MgO, CaO	0,892	-	-
				ОП	Mo	0,591	25,2	23
	700	1	4	PM	Mo, MgO, CaO	0,491	-	-
				ОП	Mo	0,421	17,9	33
MgWO ₄	640	0.01	5	PM	W, MgO,	2,360	-	-
				ОП	W	2,240	41,0	8
	730	5	3	PM	W, MgO,	0,634	-	-
				ОП	W	0,523	18,7	16
MgW _{0,3} Mo _{0,7} O ₄	750	5	5	PM	Mo-W, MgO,	0,693	-	-
				ОП	Mo-W	0,439	20,3	19
CaW _{0,3} Mo _{0,7} O ₄	750	5	5	PM	Mo-W, MgO, CaO	0,436	-	-
				ОП	Mo-W	0,331	16,3	27
MgCr ₂ O ₄	700	1	4	PM	Cr, MgO	0,472	-	-

				ОП	Cr	0,391	24,0	18
CaW _{0,35} Cr _{0,65} O ₄	750	5	5	PM	Cr, W, MgO	-	-	-
				ОП	Cr, W	-	33,0	-

Примечание: РФА – рентгенофазовый анализ, β (110) – полная ширина дифракционной линии на половине высоты, $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность порошка, $d_{окр}$ – средний размер кристаллитов, рассчитанный по величине областей когерентного рассеяния.

Выводы

Исследовано восстановление парами магния оксидных соединений металлов подгруппы хрома в условиях динамического вакуума и низкого статического разрежения (0,01-5 кПа) в интервале температуры 600–750 °С. Получены порошки W, Mo, Cr, смеси W и Cr и сплава Mo-W с поверхностью 14,7-41 м²·г⁻¹. Размер кристаллитов, оцененный рентгеновским методом, составляет 8-40 нм.

Установлен нижний интервал остаточных давлений аргона 1-5 кПа, при котором начинается разделение металлической и оксидной фаз в продуктах реакций с образованием плотных слоев MgO вне реакционной зоны.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00248.

Литература

1. Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, В.Т. Калинин // Доклады Академии наук. 457(5), 555-558 (2014).
2. Выбор двойных оксидов для магнетермического получения нанодисперсных порошков тугоплавких металлов подгруппы хрома / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова // Известия СПбГТИ (ТУ) 38 (64), 48-51 (2017).
3. Kinetics of Nanoscale Structure Development during Mg-vapour Reduction Tantalum Oxide / R. Müller, M. Bobeth, H. Brumm, G. Gille, W. Pompe, J. Thomas // International Journal of Materials Research. 98(11), 1138-1145 (2007).
4. Орлов В.М., Колосов В.Н. Магнетермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // Доклады Академии наук. 468(3), 288-292 (2016).
5. Исследование получения порошков сплава Mo-W при восстановлении сложных оксидных соединений парами магния / В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. 9(1), 285-289 (2018)
6. Синтез молибдатов и вольфраматов кальция и магния / М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов, Макарова Т.И., В.М. Орлов // Известия СПбГТИ (ТУ) 38 (64), 44-47 (2017).

Room Temperature Magnetic Anisotropy of Transition Metals Based Compounds with Fe₂P-type Structure

© H. Yibole^{1,*}, F. Guillou¹, Sun-Liting¹, O. Haschuloo¹, Z.Q. Ou¹, E. Brück², O. Tegus¹

¹ Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China

² Fundamental Aspects of Materials and Energy, RST, Delft University of Technology, Mekelweg 15, 2629 JB Delft, Netherlands
Email: hyibole@imnu.edu.cn

We explore the crystal structure and magnetic properties of quaternary materials deriving from the hexagonal Fe₂P, an iron binary known to present a particularly large magnetocrystalline anisotropy potentially interesting for permanent magnets, but with unfortunately a Curie temperature far too low for applications. Using simultaneous metal and metalloid substitutions in Fe_{2-z}Co_zP_{1-x}B_x and Fe_{2-z}Co_zP_{1-y}Si_y quaternaries, we found it is possible to increase the Curie temperature up to at least 640 K while maintaining a *c* axis uniaxial magnetocrystalline anisotropy, leading to an appreciable magnetic anisotropy at room temperature. In Fe_{2-z}Co_zP_{1-x}B_x, though boron is appropriate to increase the Curie temperature, its amount is limited as it also favors the formation of secondary phases. Contrary to what could be anticipated from the phase diagrams of Fe_{2-z}Co_zP or Fe₂P_{1-y}Si_y ternaries, simultaneous Co for Fe and Si for P substitutions in Fe_{2-z}Co_zP_{1-y}Si_y are found to significantly expand the range of stability of the Fe₂P-type crystal structure. X-ray diffraction patterns on powders oriented in magnetic field indicate a *c* axis uniaxial anisotropy, in line with magnetic measurements performed along different orientations. Appropriate heat-treatments and slight metal deficiency are found suitable to limit the formation of unwanted secondary phase with 3:1 metal:metalloid ratio. As a result, single-phase Fe_{1.95-z}Co_zP_{1-y}Si_y materials are prepared and exhibit an appreciable magnetic anisotropy with K₁ up to approximately 0.93 MJm⁻³ at room temperature. Owing to the broad range of applications that permanent magnetic materials mostly based on Fe and widely available metalloids and non-metal could have, demonstrating that, in contrast to ternaries, quaternaries deriving from Fe₂P offer a possibility to reach high T_C while maintaining a significant magnetic anisotropy is an important step.

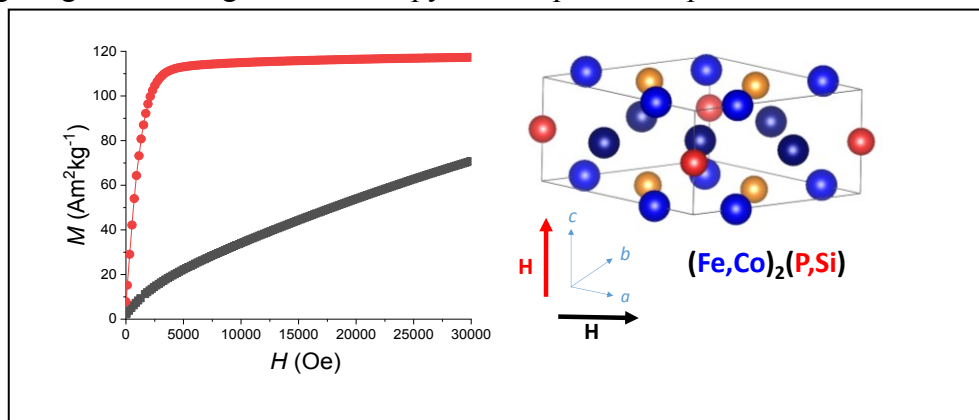


Fig. 1. Illustration of the magnetic anisotropy in (Fe,Co)₂(P,Si) at 50 K.

References

This work is under review in Journal of Alloys and Compounds.

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА В ПАЛЛАДИИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© Насантогтох Сарантуя^{1,2}, Шин цуй¹,
Батсайхан Танхилсайхан², Жи Рин Ван¹

¹ – Университет Внутренней Монголии, факультет технико-физических наук, 010021, КНР, г. Хух-хото

² – Железнодорожный институт, 210535, Монголия, г. Улан-Батор, ул. Мира-44
э-майл: saraan560@gmail.com

Аннотация

Электронные и магнитные свойства гидрида палладия исследованы с использованием спин-поляризованных расчетов в рамках первых принципов теории функционала плотности. Изучая магнитные моменты и электронные структуры отдельных атомов водорода, диффундирующих в гранецентрированную кубическую структуру переходного металла Pd, мы обнаружили, что результаты магнитных моментов точно одинаковы в двух прямых октаэдрических интерстициальных участках-октаэдрических интерстициальных путях диффузии, т. е. магнитные моменты являются самыми большими в октаэдрическом интерстициальном участке, а магнитные моменты являются самыми низкими в положениях седловой точки. После изучения плотности состояний некоторых особых точек, было обнаружено, что плотность состояний вблизи уровня Ферми в основном обусловлена 4d электронами Pd и изменением магнитных моментов с объемом ячейки в единичной ячейке переходного металла Pd с одним атомом водорода.

Ключевые слова: электронные свойства, магнитный момент, теория функционала плотности, объемное расширение, водород, диффузия, первые принципы.

FIRST-PRINCIPLES STUDY ON MAGNETIC PROPERTIES OF HYDROGEN DIFFUSION IN PALLADIUM

Nasantogtokh Sarantuya^{1,2}, Xin Cui¹, Batsaikhan Tankhilsaikhan², Zhi-Ping Wang¹

¹-School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

²-Railway Institute, Peace Avenue-44, P.O. Box-210535, Ulaanbaatar, Mongolia
e-mail: saraan560@gmail.com

Abstract

The electronic and magnetic properties of palladium hydrogen are investigated using first principles spin-polarized density functional theory. By studying the magnetic moments and electronic structures of individual hydrogen atoms diffusing in face-centered cubic structure of transition metal Pd, we found that the results of magnetic moments are exactly the same in the two direct octahedral interstitial site-octahedral interstitial site diffusion paths-i.e. the magnetic moments are the largest in the octahedral interstitial site, and the magnetic moments are the lowest in saddle point positions. We also studied on the density of states of some special points, with the result that the density of states near the Fermi level is mainly contributed by 4d electrons of Pd and the change of magnetic moments with the cell volume in unit cell of transition metal Pd with one hydrogen atom.

Keywords: electronic properties, magnetic moment, Density functional theory, volume expansion, hydrogen, diffusion, first-principles.

1. Introduction

Transition metals form a class of technological materials that are used in accordance with their magnetic properties. Electronic and magnetic properties of metal-hydrogen system have been

attracted an interest of many scientists and it has been one of the subjects of intense experimental and theoretical research for many years. Particularly, the palladium-hydrogen system is the most extensively studied one among the metal-hydrogen systems.^[1-5] In the experiments, hydrogen diffusion and electromigration in PdH_{0.1}, Pd₇₇Ag₂₃H_{0.1} and Pd₅₀Ag₅₀H_{0.1} alloys were measured by means of resistivity method^[2], while hydrogen diffusion in α -phase Pd and Pd₈₁Pt₁₉-H systems was studied by electrochemical method^[3], it was found that the concentration of hydrogen in the metal matrix was gradually increased by control of the electrode potential. The neutron-diffraction studies^[4] have shown that in the H atoms β -phase PdH, the hydrogen atom is located at the octahedral position of the face-center Pd lattice. When hydrogen goes into fcc palladium, it occupies the octahedral gap position and slightly expanded metal lattice.^[5] D. Tomanek et al.^[6] have theoretically calculated the interaction of hydrogen with the Pd(001) and Pd(110) surfaces and with bulk palladium. In the case of H in bulk Pd, they study the equilibrium geometry, electronic structure, and discuss the bonding characteristics of Pd-H. Forces on the host-metal atoms surrounding a hydrogen atom at different interstitial positions in palladium and niobium are calculated by the local-density approximation with a mixed-basis pseudopotential supercell approach.^[7] Based on *ab initio* total energy calculations, the structural, energy, electronic and magnetic properties of PdH_x and RhH alloy are investigated.^[8-10] In the previous work,^[11] we have studied the diffuse pattern and the activation energy of hydrogen atom occupying different positions in the palladium crystal lattice.

In this paper, we investigate the magnetic behavior and structural stability of Palladium hydride based on first- principles calculation. individual hydrogen atoms diffusing in face-centered cubic structure of transition metal. The structural, electronic, and magnetic properties are reviewed by analyzing the computed electronic structure and magnetic moments.

2. Computational method

The scientific and technological development has made computational techniques to be a powerful tool for the accurate prediction of the structural, electronic and magnetic properties. First principle calculations allow an accurate evaluation of the total energy of a system as a function of the atomic position. The particular implementation of DFT^[12] used here combines a plane -wave basis set with the pseudo-potential method, as embodied in the Cambridge Serial Total Energy Program (CASTEP) of Material Studio.^[13] The optimized equilibrium lattice constants in stable Fm-3m configuration were found to be 3.94338Å, 3.99416Å, 3.99416Å, and 4.01949Å for Pd, PdH(1/2,0,0), PdH(1/2,1/2,1/2) and PdH(1/4,1/4,1/4), respectively. The correct cut-off energy and the k-point for the system can be found by carrying out a series of geometry optimizations of the crystal structure with increasing cut-off energy. To ensure high accuracy, plane wave cut- off energy of 280 eV and 8×8×8 grid of Monkhorst-Pack^[14] points have been employed to ensure well convergence. The exchange and correlation energy is treated within the spin-polarized generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE).^[15] The on-site charges and magnetic moments were evaluated via Mulliken population analysis.^[16]

3. Results and discussions

We had calculated the magnetic moment for individual hydrogen atoms diffusing in fcc structure of transition metal Pd, to estimate the magnetic moment variation of whole system with diffusion along the pathway. Magnetic moments differences to original O site along diffusion path are given for both the first direct pathways from original O site (1/2,0,0) to edge O site (0,1/2,0), and the second one from original O site (1/2,0,0) to body-centered O site(1/2,1/2,1/2), as shown in Fig1(a, b). The third path is an indirect O-T-O pathway, the magnetic moment variation with diffusion

distance along this pathway is calculated, shown in Fig.1(c). From the figure we found that of magnetic moments are exactly the same in the two direct octahedral interstitial site-octahedral interstitial site (O-O) diffusion paths-i.e. the magnetic moments are the largest in the octahedral interstitial site, and the magnetic moments are the lowest in saddle point positions. The same conclusion was drawn about the study of indirect diffusion path for magnetic moments, with the exception that there are two saddle points, distributing symmetrically between in the octahedral interstitial sites and tetrahedral interstitial sites, with the magnetic moments in tetrahedral interstitial sites being the local maximum points. Magnetic moments are decided by the distance between hydrogen and palladium atoms.

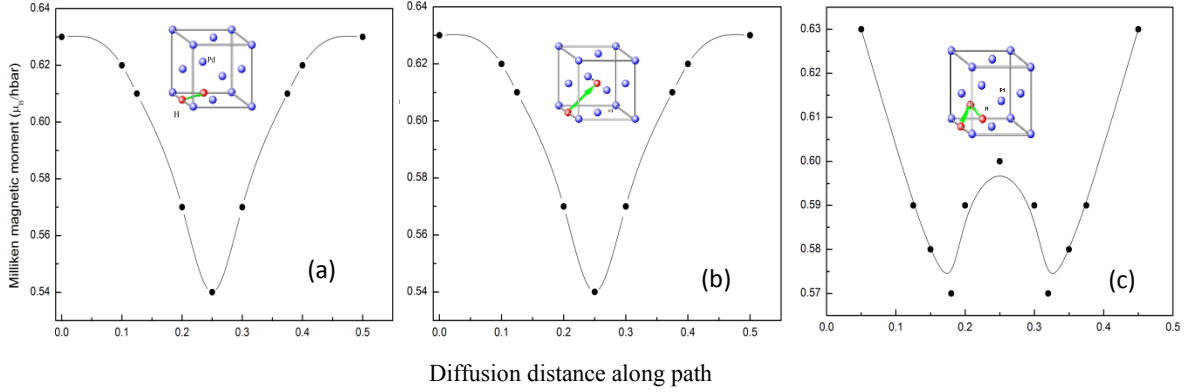


Fig.1. Magnetic moments for individual hydrogen atoms diffusion in Pd along the three pathways: (a) the first direct pathway from original O site (1/2,0,0) to edge O site (0,1/2,0), (b) the second direct pathway from original O site (1/2,0,0) to body-centered O site (1/2,1/2,1/2), (c) the third path from original O site (1/2, 0,0) to edge O site (0,1/2,0) via a T site (1/4,1/4,1/4)

The total density of states and atomic projected density of state some special points are presented in Fig.2. There is a split between spin-up and spin-down in the total DOS, which induces magnetic ordering in these structures. We calculation that the DOS near the Fermi level is mainly contributed by 4d electrons of Pd, and there exists distinctive density of states distribution with the energy ranging from -10.0eV to -8.0eV, contributed by 1s electrons of H. The density of states values are the largest in the saddle points and tetrahedron interstitial sites in the O-T-O path, which is the same with our result of O-T-O diffusion path being the optimal path.

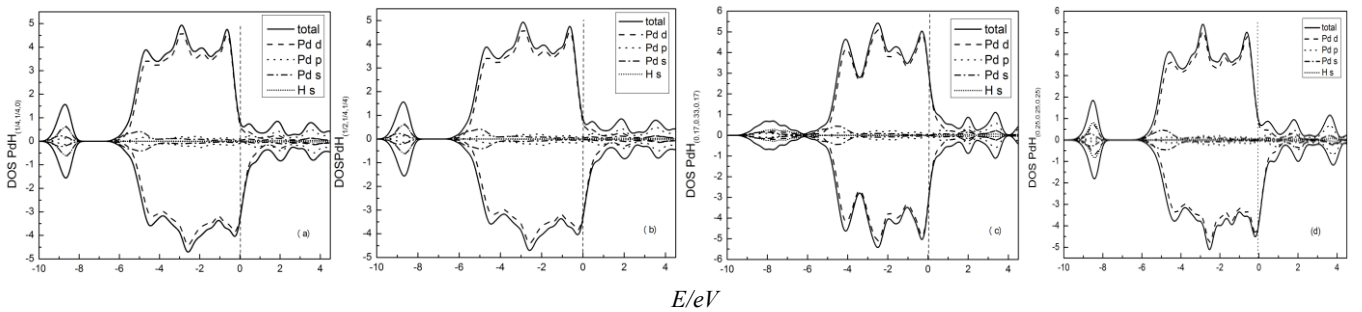


Fig.2. Total and partial DOS for individual hydrogen atoms at the different site of interstitials diffusion along the special points diffusion path in Pd. The zero energy corresponds to the Fermi level (denoted by the vertical dash dotted lines).

The magnetic moments of palladium and different positions of hydrogen atom in palladium crystal structures as functions of the cell volume are shown in Fig.3 for analyzing the volume effect of the magnetic properties of the systems.

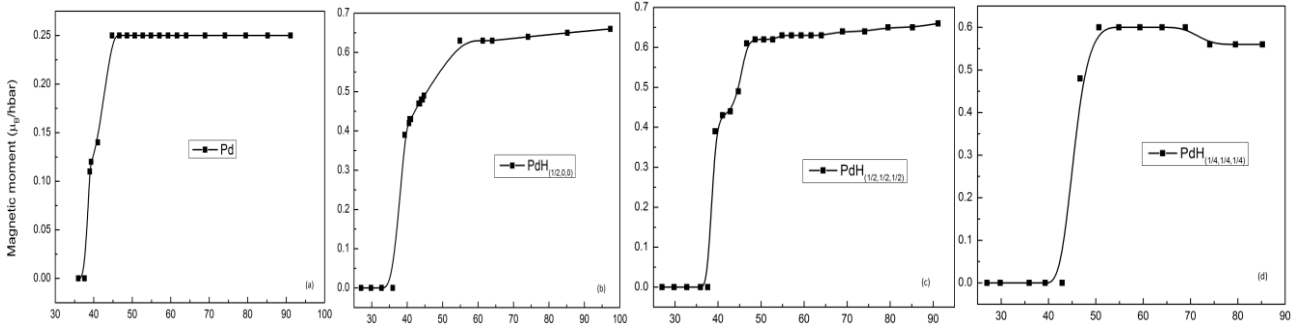


Fig.3. Total Mulliken magnetic moments per atom as a function of cell volume for (a) Pd, (b) H in original O Site (1/2,0,0)of Pd, (c) H in body-centered O site(1/2,1/2,1/2) of Pd and (d) H in tetrahedral T site (1/4,1/4,1/4) of the Pd.

The optimized lattice constants, magnetic moment and cell volume of Pd and H containing Pd crystal are presented in Table1, together with the corresponding experimental and previously calculated values for comparison.^[19-21] The calculation gives the magnetic moment of $0.5048 \mu_B$ for Pd atom in the fcc Pd structure.

Table 1. Calculated equilibrium lattice constants (a), magnetic moment(M)and cell volume (V_0) for Pd and H in different interstitial sites.

	$V_0 (\text{Å}^3)$			$a (\text{Å})$			$M (\mu_B)$	
	This work	Other work	Exp.	This work	Other work	Exp.	This work	Other work
Pd	61.32	57.07 ^a 57.62 ^c 61.64 ^e	58.84	3.9434	3.86 ^c , 3.95 ^e	3.89	0.5048	0.14 ^e
H locate O(1/2,0,0)	63.72	68.9 ^d		3.99	4.11 ^d , 4.15 ^e		1.27	
H locate O(0, 1/2,0)		63.72		3.99			1.27	
H locate O (1/2,1/2,1/2)		63.72		3.99			1.27	
H locate O (1/4,1/4,1/4)		64.94		4.02			1.18	

^aRef.[17]; ^bRef.[18]; ^cRef.[19]; ^dRef.[20]; ^eRef.[10]

Through the analysis of Mulliken population analysis to get the number of electrons occupying orbit. Results show that, there is a “magneto-volume effect” when the hydrogen atom is in octahedral interstitial sites of transition metal Pd-i.e. there exists the rule of magneto-volume effect from “low magnetic moment - low cell volume” to “high magnetic moment - large cell volume” with the change of the cell volume. The magnetic moments have not obviously changed with the cell volume when the hydrogen atom is in tetrahedral interstitial sites of transition metal Pd, which displays the same result with that in transition metal Pd. At the same time, magnetic moments are lower with lower nearest neighbor Pd-H distances, and magnetic moments are larger with larger nearest neighbor Pd-H distances.

4. Conclusions

In summary, the electronic and magnetic properties of hydrogen containing palladium crystal were computed through the PW method. The equilibrium lattice constants were optimized and the predicted results are in agreement with the available experimental values. We found the magnetic moment for different positions of hydrogen atom located at the octahedral and tetrahedral interstices

in palladium crystal lattice. The magnetic property depends on the volume and it is showing a strong magneto - volume effect.

References

1. Zhang A. G., Wang Y. J., Han X. F., and Zhang W. S. The effect of Pd doped in Ru layer on the interlayer coupling in Co/RuPd multilayers, *Chin. Phys.* 2004; **13**: 2153.
2. Pietrzak R., Szatanik R., Szuszkiewicz M. Investigation of diffusion and electromigration of hydrogen in palladium and PdAg alloy. *J. Alloys Compd [JJ]*, 1999, **282**: 130.
3. Piotr Z., Ewa M. Diffusion coefficient of hydrogen in α -phase palladium and palladium-platinum alloy. *Phys. Chem [JJ]*, 2001, **3**: 2935.
4. Worsham J. E., Wilkinson M. K., Shull C. G. Neutron-Diffraction Observations on the Palladium-hydrogen and Palladium-deuterium systems. *J. Phys. Chem. Solid [JJ]*, 1957, **3**: 303.
5. Chan C. T., and Louie S.G. Self-consistent pseudo potential calculation of the electronic structure of PdH and Pd₄H, *Phys. Rev. B.* 1983; **27**: 3325.
6. D. Tomanek, Z. Sun, S. G. Louie. Ab initio calculation of chemisorptions systems: H on Pd(001) and Pd(110). *Phys. Rev. B [JJ]*, 1991, 43(6): 4699.
7. C. Elsasser, M. Fahnle, L. Schimmele. Range of forces on host-metal atoms around interstitial hydrogen in Pd and Nb. *Phys Rev B [JJ]*, 1994, 50: 5155.
8. Y. Wang, S. N. Sun, M. Y. Chou. Total-energy study of hydrogen ordering in PdH_x(0<x<1). *Phys. Rev. B [JJ]*, 1996, 53: 1-4.
9. Cui X., Wang J. T., Liang X. X., and Zhao G. Z. *Ab initio* studies on the structural and magnetic properties of RhH, *Solid State Commun.* 2009; **149**: 322.
10. Cui X., Liang X. X, Wang J. T., and Zhao G. Z. *Ab initio* studies on the mechanic and magnetic properties of PdH_x, *Chin. Phys. B* 2011;**20**: 026201.
11. Sarantuya N., Cui X., Wang Z. P. First-principles study of hydrogen diffusion in transition metal palladium, *Modern Phys. Lett. B* 2015;**29**:1550064
12. Robert G. Parr., and Yang W. 1989 Oxford University Press Density-Functional Theory of Atoms
13. Segall M. D., Lindan P. J., Probert M. J., Pickard C. J., Hasnip P. J., Clark S. J., and Payne M. C. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Condens. Matter.*2002; **14**: 2717.
14. Monkhorst H. J., and Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.*1976; **13**: 5188.
15. Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 1996; **77**: 3865.
16. Mulliken R S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies , *J. Chem. Phys.*1955; **23**: 1841.
17. Mehl M. J., and Papaconstantopouls D. A. Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals, *Phys.Rev. B.*1996; **54**:4519.
18. Korling M., and Haglund J. Cohesive and electronic properties of transition metals: The generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B.*1992; **45**: 13293.
19. Sigals M., Papaconcontantopoulos D. A., and Bavalis N. C. Total energy and band structure of the 3d, 4d, and 5d metals, *Phys.Rev.B.*1992; **45**:5777.
20. Tomanek D., Sun Z., and Steven G. L. *Ab initio* calculation of chemisorption systems: H on Pd(001) and Pd(110), *Phys. Rev. B.* 1991; **43**: 4699.

THEORETICAL INVESTIGATIONS OF THE ELECTRONIC STRUCTURE, MAGNETISM AND MAGNETOCRYSTALLINE ANISOTROPY OF CuFeS_2

© **N. Tsogbadrakh**¹, **N. Jargalan**², **Sh. Nyamdelger**³ and **B. Batgerel**²

¹*Department of Physics, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, 14201, Mongolia*

²*Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar, 13330, Mongolia*

³*Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia*

Transition-metal sulfides are an important class of Earth materials with a fascinating diversity of structure types [1] that exhibit a host of technologically relevant electronic, magnetic, and catalytic properties. Because of the prominent role of sulfides as a source of nonferrous metals, the oxidation state of metals in these compounds has been extensively used in order to rationalize their fundamental crystal properties, the processes of mineral formation and breakdown, mineral processing, and their participation in environmental contamination associated with mining activities. However, it is surprising to find that, after numerous studies, there is still some debate on the assignment of oxidation states in a common mineral of prominent economic relevance such as chalcopyrite (CuFeS_2) with a very high Neel temperature ($T_N = 823 \text{ K}$), which represents the bulk of the world supplies of copper [2, 3].

Ternary chalcogenide compounds have recently attracted great attention due to their important physical and chemical properties and promising potential applications in solar power engineering and spintronics. The chalcopyrites compounds such as CuAlS_2 , CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 and CuFeS_2 are typical representatives of the ternary chalcogenide family. They are semiconductors with a very broad band gap distribution from 3.5 to 0.6 eV. The CuFeS_2 has the three phases, such as α - CuFeS_2 tetragonal with $a = 5.25$ and $c = 10.32 \text{ \AA}$; β - CuFeS_2 is cubic with $a = 10.06 \text{ \AA}$, and γ - CuFeS_2 is tetragonal with $a = 10.58$ and $c = 5.37 \text{ \AA}$. The α -phase is antiferromagnetic, the β -phase is ferromagnetic and the γ -phase is non-magnetic behavior [4].

In this study, we will consider the electronic structure, magnetism and magnetocrystalline anisotropy of α - CuFeS₂ compound. Our calculations are based on the plane wave self - consistent field (PWscf) method using the generalized gradient approximation (GGA) by Perdew, Burke and Enzerhof (PBE) within the framework of spin polarized density functional theory (DFT), as implemented in the QUANTUM ESPRESSO package.

References

1. Hulliger, F. Struct. Bonding (Berlin) 83–229 (1968).
2. C. I. Pearce *et al.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **70**, 4635–4642 (2006).
3. T. Narangarav *et al.*, Mongolian Journal of Chemistry, **15(41)**, 79-84 (2014).
4. Igor S. Lyubutin *et al.*, Acta Materialia, **61**, 3956 (2013).

CaCO₃ NANOPOWDER PRODUCTION BY COPRECIPITATION OF AEROSOLS OF PRECURSOR SOLUTIONS OF Na₂CO₃ AND CaCl₂

© **S. Enkhtor**^{1,a}, **M. Batpurev**¹, **O. Gerelmaa**¹, **S. Munkhtsetseg**¹, **N. Tuvjargal**¹,
G. Erdene-Ochir¹, **L. Enkhtor**¹, **R. Galbadrakh**^{1,b}

¹ Department of Physics, National University of Mongolia, Ikh surguuliin gudamj 1, Sukhbaatar district, 14201 Ulaanbaatar, Mongolia

^a s.enkhtor@num.edu.mn , ^b galbadrakh@num.edu.mn

Keywords: aerosol precursor droplets, CaCO₃ nanoparticles

Abstract. In this work a 0.05 mmol water solutions of Na₂CO₃ and CaCl₂ were evaporated from two separate ultrasonic air humidifiers. Two streams of aerosols containing water droplets (mean size of 3 μm) were let to meet in a reaction chamber (which was 17 m long plastic tube with 10 cm inside diameter). In the reaction chamber, collisions between two types of droplets containing Na₂CO₃ and CaCl₂ results in grow and then precipitation of sub μm size particles of CaCO₃. XRD analyses of collected CaCO₃ powder shows mostly calcite particles with minor portion of vaterite particles.

УДК 539.8, 534.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ОБЪЕМНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА ZrCuAl

© Р. М. Хуснутдинов^{1,2}, А. В. Мокшин^{1,2}

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань,
ул. Кремлевская, 18. e-майл: khrm@mail.ru

² Удмуртский федеральный исследовательский центр УРО РАН, 426068, Россия,
г. Ижевск, ул. Барышникова, 53. e-майл: khrm@mail.ru

Аннотация

Структурные и динамические свойства системы ZrCuAl при температурах $T=[250; 3000]$ K рассматриваются в рамках молекулярно-динамических расчетов. Из температурных зависимостей параметров порядка определена критическая температура стеклования системы. Кластерный анализ конфигурационных данных моделирования выявляет наличие в аморфных металлических сплавах квази-икосаэдральных кластеров. С целью исследования механизмов формирования атомарных коллективных возбуждений в системе были рассчитаны спектры продольного и поперечного потоков для широкой области значений волновых чисел. Установлено, что спектры продольного потока могут воспроизводиться линейной комбинацией трех гауссовых функций, в то время как точное описание спектров поперечного потока в случае аморфного металлического сплава возможно лишь при учете не менее четырех соответствующих вкладов.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, коллективные возбуждения, квази-икосаэдральные кластера.

STRUCTURAL FEATURES AND MICROSCOPIC DYNAMICS OF ZrCuAl BULK METALLIC GLASS

R. M. Khusnutdinoff^{1,2}, A. V. Mokshin^{1,2}

¹ Kazan (Volga region) Federal University, Kremyevskaya str., 18, Kazan 420008, Russia,
e-mail: khrm@mail.ru

² Udmurt Federal Research Centre, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Baryshnikov str., 53, Izhevsk 426068, Russia,
e-mail: khrm@mail.ru

Abstract

The structural and dynamic properties of the ZrCuAl system are subjected to a molecular dynamics simulation in the temperature range $T=[250; 3000]$ K. The temperature dependences of the order parameters are used to determine the glass transition temperature in the system. Cluster analysis of configuration simulation data, reveals the existence of quasi-icosahedral clusters in amorphous metallic alloys. The current

spectra are calculated in a wide wave-number range in order to study the mechanisms of formation of atomic collective excitations in the system. It was found that a linear combination of three Gaussian functions is sufficient to reproduce the longitudinal current spectra, whereas at least four Gaussian contributions are necessary to exactly describe the transverse current spectra of the amorphous metallic alloy.

Keywords: amorphous metal alloys, collective excitations, quasi-icosahedral clusters.

Введение. Аморфные металлические сплавы представляют собой новейший класс структурных и функциональных материалов с экстраординарными свойствами, отличными от свойств их кристаллических аналогов. Так, аморфные металлические сплавы обладают высокой прочностью и упругостью, а также хорошей пластичностью при сильных деформационных воздействиях. В целом, данный класс материалов характеризуется обширным набором уникальных физико-химических и механических свойств, что привлекает значительный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и технологических приложений. Как правило, аморфные металлические сплавы представляют собой многокомпонентные системы, обладающие высокой стеклообразующей способностью, неупорядоченная фаза которых может быть получена охлаждением равновесного расплава со скоростью охлаждения $\gamma=[10^4; 10^7]$ К/с. Эмпирические правила, позволяющие определять расплавы, способные формировать объемные металлические стекла, впервые были сформулированы в работе [1]. В другой работе [2] было показано, что бинарные расплавы семейства Cu-Zr характеризуются наиболее высокой стеклообразующей способностью по сравнению с другими бинарными металлическими системами. Кроме этого, было установлено, что стеклообразующая способность бинарных расплавов Cu-Zr заметно улучшается за счет добавления незначительного количества атомов алюминия (обычно менее 10 ат. %) при том, что концентрации Al в 5-7 ат. % существенно увеличивают пластичность аморфного металлического сплава Cu-Zr [1]. Следует отметить, что в настоящее время системы Cu-Zr-Al составляют основу многих объемных металлических стекол, демонстрирующих интересные физические и механические свойства [1,2].

Детали моделирования. В настоящей работе выполнено моделирование атомарной динамики системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ в широкой температурной области с целью изучения изменений в структуре и динамике атомов при аморфизации трехкомпонентного металлического расплава. Исследуемая система состояла из $N=32000$ атомов, расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между атомами осуществлялось посредством потенциала «погруженного атома» (EAM-потенциала) [3]. Переохлажденный расплав и аморфный сплав $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ приготавливались быстрым охлаждением равновесного расплава (при температуре $T=3000$ К) со скоростью охлаждения $\gamma=10^{12}$ К/с.

Результаты и выводы. На рис. 1 (левая колонка) для ряда температур системы представлены двумерные распределения атомов на плоскости вращательных инвариантов второго рода q_4 – q_6 [4]. Видно, что в жидкой фазе (при высоких температурах $T \geq 2000$ К) атомы разупорядочены; при понижении температуры сначала наблюдается образование ГПУ-кластеров (hcp-like) на основе

атомов циркония и алюминия, при дальнейшем понижении температуры образуется искаженная икосаэдрическая фаза (ico-like) с атомами циркония и алюминия в основании икосаэдрических кластеров. Примечательно, что атомы меди разупорядочены при всех рассматриваемых температурах. Отметим, что подобное структурное поведение при охлаждении расплава наблюдается и при отсутствии алюминия — для двойной системы Cu–Zr.

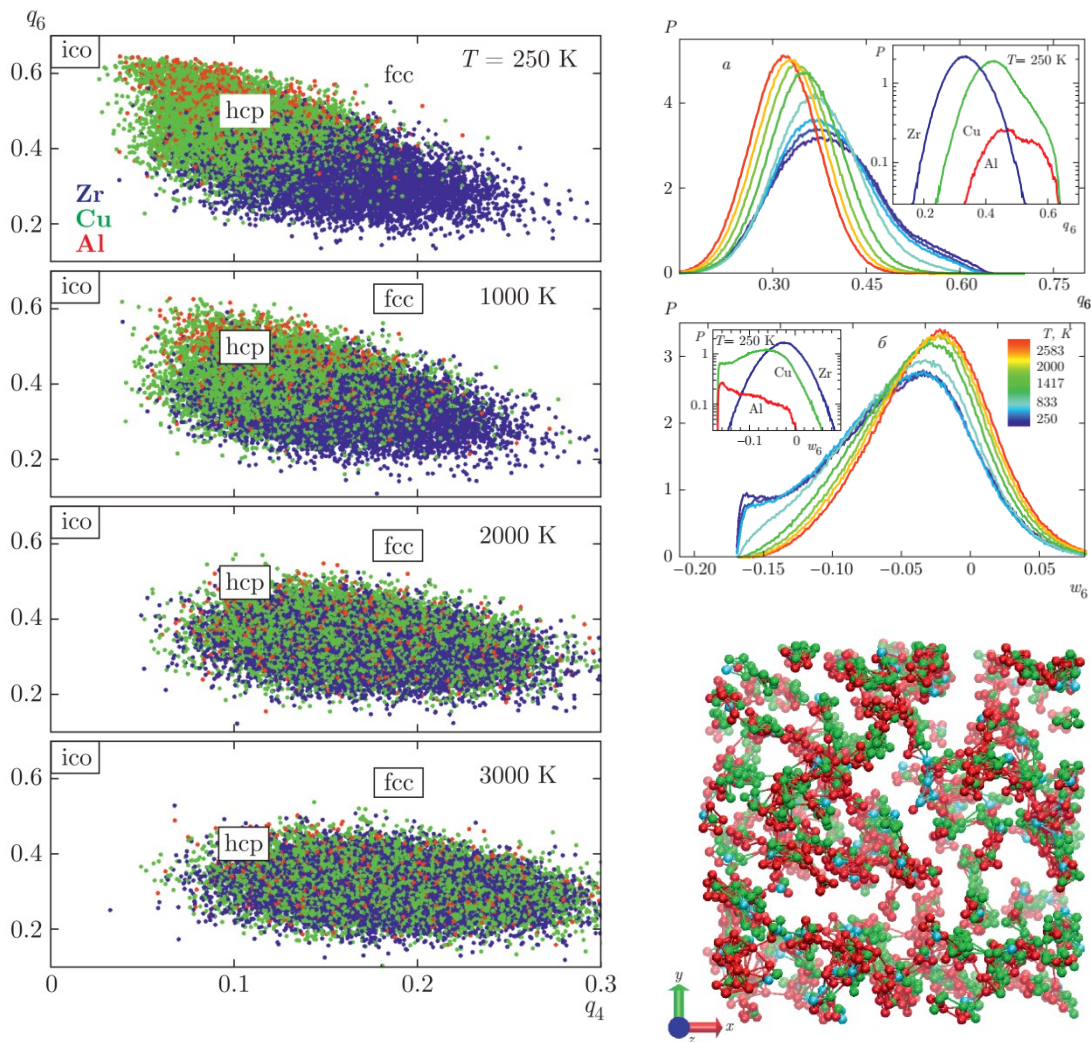


Рис. 1. Ближний ориентационный порядок в системе $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при разных температурах. (Левая колонка): Представлено распределение атомов циркония (синие символы), меди (зеленые) и алюминия (красные) на плоскости вращательных инвариантов q_4 - q_6 , вычисленных для фиксированного числа ближайших соседей $Z=12$ для каждой частицы. Положения прямоугольников *ico*, *hcp* и *fcc* соответствуют идеальным кристаллам с икосаэдрической, ГПУ- и ГЦК-симметриями. (Правая верхняя колонка): Функции распределения $P(q_6)$ и $P(w_6)$ для стекольной фазы при $T=250$ К. Видно, что икосаэдрические кластеры формируются только на основе циркония и алюминия, а медь остается в неупорядоченной фазе. (Правая нижняя колонка): Результат кластерного анализа применительно к данным моделирования атомарной динамики аморфного сплава при температуре $T=250$ К. Представлены атомы, входящие в квазиикосаэдрическую структуру. Красные шары обозначают атомы Zr (49 ат.%), зеленые — атомы Cu (43 ат.%), синие — атомы Al (8 ат.%).

В правой верхней колонке рис. 1 показаны распределения атомов $P(q_6)$ и $P(w_6)$ по значениям их вращательных инвариантов $q_6(i)$ и $w_6(i)$ при различных температурах. Хорошо видно, что понижение температуры приводит к появлению в системе частиц с $q_6 > 0.6$ и $w_6 < -0.15$, что характерно для икосаэдрического типа симметрии. Для идеального икосаэдра $q_{6ico} \approx 0.66$ и $w_{6ico} \approx -0.17$, так что наблюдаемые икосаэдры являются сильно искаженными (тем не менее, сохраняющими 5-лучевую структуру). Следует обратить внимание на то, что в случаях переохлажденного расплава и аморфного сплава присутствуют атомарные группы с икосаэдрической симметрией, в то время как в случае равновесного расплава таких локальных упорядоченных групп не обнаружено. При этом возникающие упорядоченные атомарные группы, как правило, представляют собой незавершенные икосаэдры и малые фрагменты икосаэдров, равномерно распределенные по всей системе. В правой нижней колонке рис. 1 представлены атомы, формирующие аморфный сплав $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при температуре $T=250$ К и входящие в структурные образования с выраженной икосаэдрической симметрией. Показанная на рисунке в качестве примера структура образована 1894 атомами, где доля атомов Zr, Cu и Al составила соответственно 49, 43, 8 ат. %.

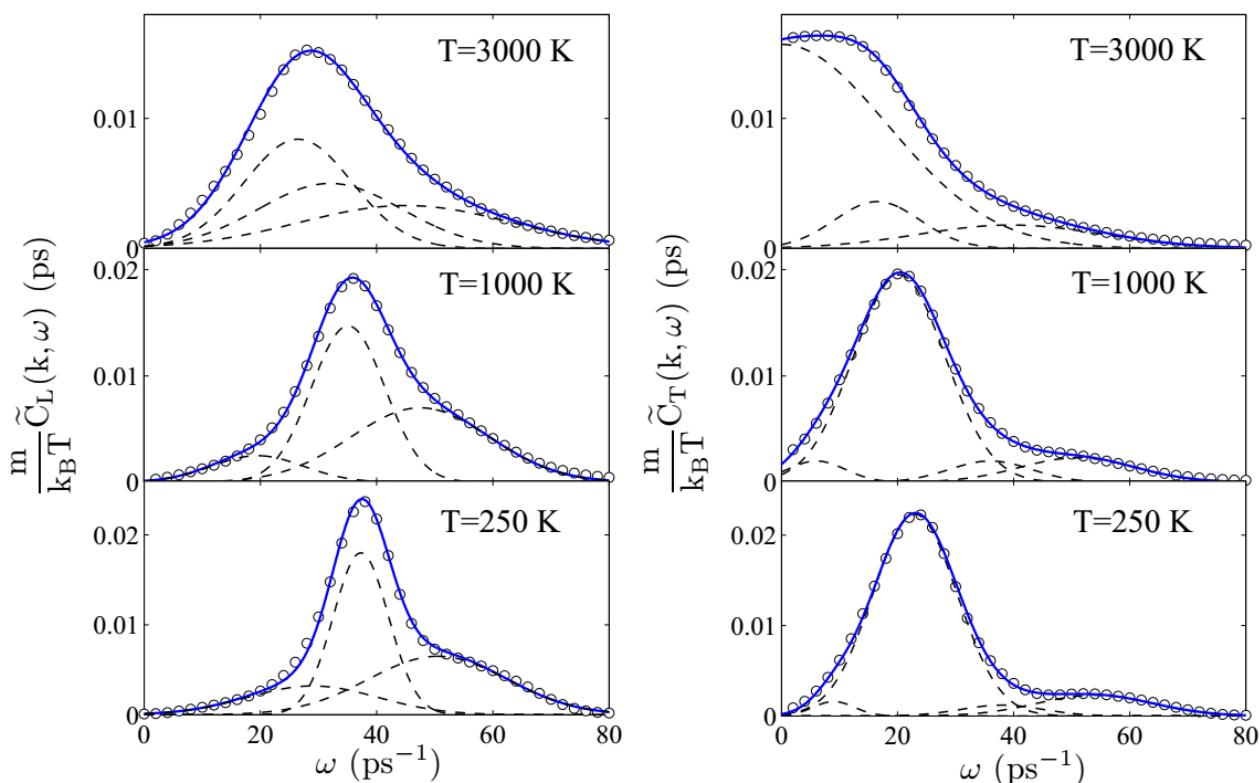


Рис. 2. Спектры продольного (левая колонка) и поперечного (правая колонка) потоков для равновесного расплава ($T=3000$ К), переохлажденного расплава ($T=1000$ К) и аморфного металлического сплава $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ ($T=250$ К) при $k \approx 1.30 \text{ \AA}^{-1}$: точки — результаты моделирования атомарной динамики; сплошные линии — результаты подгонки с линейной комбинацией гауссовых функций; штриховые — индивидуальные вклады.

На рис. 2 представлены полученные частотные спектры продольного и поперечного потоков для равновесного расплава при температуре $T=3000$ К, переохлажденного расплава ($T=1000$ К) и аморфного металлического сплава $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ ($T = 250$ К) при значении волнового числа $k=k_m/2$

$\approx 1.30 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующем границе первой псевдозоны Бриллюэна [k_m — положение главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$], в сравнении с результатами подгоночной процедуры с линейной комбинацией гауссовых функций. Как видно из рис. 2, с понижением температуры формы спектров усложняются, появляются особенности на высоких частотах $\omega \geq 50 \text{ пс}^{-1}$. Так, для учета всех наблюдаемых особенностей спектров продольного потока как для равновесного и переохлажденного расплавов, так и для аморфного сплава достаточным является линейная комбинация трех гауссовых вкладов, в то время как для описания спектров поперечного потока в случае переохлажденного расплава и аморфного сплава необходимо, как минимум, четыре гауссовых функции. Соответствующие пики в спектральных плотностях временных корреляционных функций продольного и поперечного потоков указывают на наличие распространяющихся коллективных возбуждений продольной и поперечной поляризаций в системе $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{46}\text{Al}_7$.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект 19-12-00022). Вычислительная часть работы, связанная с моделированием молекулярной динамики, выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№18-02-00407-а).

Литература

1. A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Mater.* 48(1), 279-306 (2000).
2. W.F. Wu, Y. Li, "Bulk metallic glass formation near intermetallic composition through liquid quenching", *Appl. Phys. Lett.* 95, 011906(1)-011906(3) (2009).
3. Y.Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng, "Atomic Level Structure in Multicomponent Bulk Metallic Glass", *Phys. Rev. Lett.* 102, 245501(1)-245501(4) (2009).
4. P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti, Bond-orientational order in liquids and glasses, *Phys. Rev. B* 28(2), 784-805 (1983).

SYNTHESIS OF PLANT-MEDIATED SILVER NANOPARTICLES USING *RHODIOLA ROSEA L* ROOT EXTRACT

© B. Tuguldur¹, Kh. Ragchaa¹, E. Jamsranjav¹

¹ - Department of Biophysics, Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Peace avenue 54b, Ulaanbaatar 13330, Mongolia,
e-mail: badamkhatant@mas.ac.mn

Abstract

In this study, silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized using an extract of *Rhodiola rosea L* root and silver nitrate. The plant-mediated green synthesis has the advantages such as no use of toxic chemicals and pathogens, low cost, simple procedure and high yield. The properties of biologically synthesized AgNPs characterized by visual examination, UV-vis spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Photon Cross-Correlation Spectroscopy (PCCS) and X-Ray diffraction (XRD). The surface plasmon resonance peak in the absorption spectrum of AgNPs observed at 436 nm and it showed that the formation of AgNPs. The XRD pattern also confirmed the presence of AgNPs crystallites. Average particle size has been determined as 77 nm by PCCS. Afterward, the synthesized AgNPs tested for their antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*.

Keywords: *Rhodiola Rosea L* root extract, silver nanoparticles, plant-mediated synthesis, characterization, antibacterial activity.

1. Introduction

In recent years, researchers have been focusing on the method of biological synthesis in order to have silver nanoparticles (AgNPs), especially plant-mediated synthesis because of its advantages such as no use of toxic chemicals and pathogens, low cost, simple procedure and high yield [1, 2]. In this method, plants applied for the reduction and stabilization of the AgNPs based on the plant phytochemicals. In this study, we interested in the phytochemical effect of a plant which is called *Rhodiola rosea L* and *Golden Root* as it's Botanical and English names, respectively. Because, the *Rhodiola rosea L* is a relatively rare and high-value medicinal plant and it has been traditionally used for improving physical and mental performance and fighting stress in healthy population for centuries [3].

Here we reported the green synthesis of AgNPs using *Rhodiola rosea L* root extract. The optical properties, structures and the morphologies of AgNPs were characterized by using ultraviolet-visible UV-vis spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and Photon Cross-Correlation Spectroscopy (PCCS). Afterward, the synthesized AgNPs were tested for their antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*.

2. Materials and Methodology

2.1 Plant. We used the *Rhodiola rosea L* roots which were prepared from Uvurkhangai province, Mongolia in July of 2018. Photographs of the shoots and the roots of the *Rhodiola rosea L* were shown in Fig. 1a and Fig 1b, respectively.

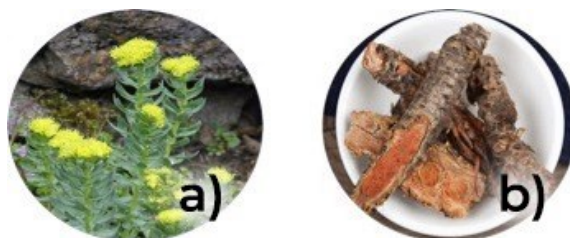


Figure 1. The photographs of a) the shoots of *Rhodiola Rosea L*, and b) the roots of *Rhodiola rosea L*

2.2 Synthesis of AgNPs. The silver nitrate (AgNO_3) purchased from Merck & Co., Inc, Germany. 20 g root powders were added to 200 ml distilled water and concentrated in a rotary vacuum evaporator at 60 °C for 5

hr. Then plant extract was filtered through the filter paper and stored at 7 °C for further use. 10 ml of root extract were added to 90 ml of 1mM silver nitrate solution and the reaction left to take place at ambient condition for 3.5 hr. Once the reaction mixture had reached to a dark brown color, then centrifugation technique was used to separate the nanoparticles from the residues. After that, the suspension was centrifuged twice at 10000 rpm for 10 min. The purified pellets were re-suspended in distilled water and sonicated for 5 min. The final product of silver nanoparticles was kept inside the oven at a temperature of 105 °C for 12 hr prior to characterization of property.

2.3 Characterization of AgNPs property. Ultraviolet spectral analysis was performed at a wavelength of 300-700 nm using on a Shimadzu UV-2550 spectrophotometer, Japan. Deionized water was used for background correction in UV-visible absorption spectra. The characterization of functional groups on the surfaces of AgNPs was performed by FTIR (Prestige-21, Japan), at wavenumber of 500-4000 cm⁻¹ range with resolution of 4 cm⁻¹ in KBr pellets. XRD analysis was carried out on an X-Ray Diffractometer (Shimadzu, XRD-7000 Maximo, Japan). The high-resolution XRD pattern was operated at 3 KW with Cu (k=1.5418 Å) target using a scintillation counter at 40 kV and 30 mA. The crystallite size of the nanoparticles was calculated from the width of XRD peaks using the Scherer's equation. Size of crystallite: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ (1). Particle size distribution of the suspensions was measured by a PCCS using a Nanophox particle size analyzer (Sympatec, Germany).

3. Result and discussion

3.1 Visual examination. The *Rhodiola rosea L* root extract had a dark brown color and appeared pale yellow and turbid after adding silver nitrate solution at the beginning of the synthesis. After the solution was kept in daylight, the intensity of the color gradually increased from pale yellow to dark brown at the end of the experiment, which has done within 3.5 hours. The appearance of dark brown color of silver nanoparticles indicates the formation of AgNPs in the suspension [4]. This was further confirmed by UV-vis spectroscopic analysis.



Figure 2. Color change of solution during the reaction of AgNPs synthesis.

3.2 UV-visible spectroscopy. Optical properties of metal nanoparticles, which are sensitive to concentration, size, shape and agglomeration state, make UV-vis spectroscopy a valuable tool for identifying these materials. A narrow peak located at 436 nm observed at the end of the reaction (Figure 3a). The appearance of the brownish color was due to the excitation of the Surface Plasmon Resonance, typical of AgNPs having λ_{max} values in the visible range of 400-500 nm [5].

3.3 FTIR analysis. FTIR spectroscopy measurements are carried out to identify the biomolecules that bound on the silver surface and local molecular environment of capping agent on nanoparticles. The FTIR spectrum of AgNPs exhibited several intense peaks located about 662, 1635, 2129, 3254 and 3352 cm⁻¹. The absorption peak observed at 662.07 cm⁻¹ was C-Br stretching of halo compounds. The peak at 1635.65 cm⁻¹ assigned to C=C stretching of the cyclic alkene. The weak absorption band at 2129.91 cm⁻¹ was C≡C stretching of alkyne. The strong and broad absorption bands at 3254.42 cm⁻¹ and 3352.31 are assigned to O-H stretch of alcohol (Figure 3b). It can be clearly seen that O-H, C=C and C≡C functional groups as reducing agents for the formation of AgNPs are the main constitutional components present in the flavonoid, phenols and alcohols of plant extract [6].

3.4 PCCS analysis. According to a PCCS results, the average particle size of the AgNPs was 77.71 nm (Figure 3c). The surface area of synthesized AgNPs determined as $S_v=48.88\text{m}^2/\text{cm}^3$.

3.5 XRD analysis. The crystalline nature of AgNPs was confirmed from XRD analysis. The XRD peaks at 2 theta of 38.15° , 44.64° , 64.41° , 77.52° , and 81.71° can be attributed to the (111), (200), (220), (311), and (222), planes of the face-centered cubic (fcc) geometry of Ag nanocrystals (JCPDS NO 01-087-0597) respectively (Figure 3d). The crystallite size of the synthesized AgNPs is around 26 nm.

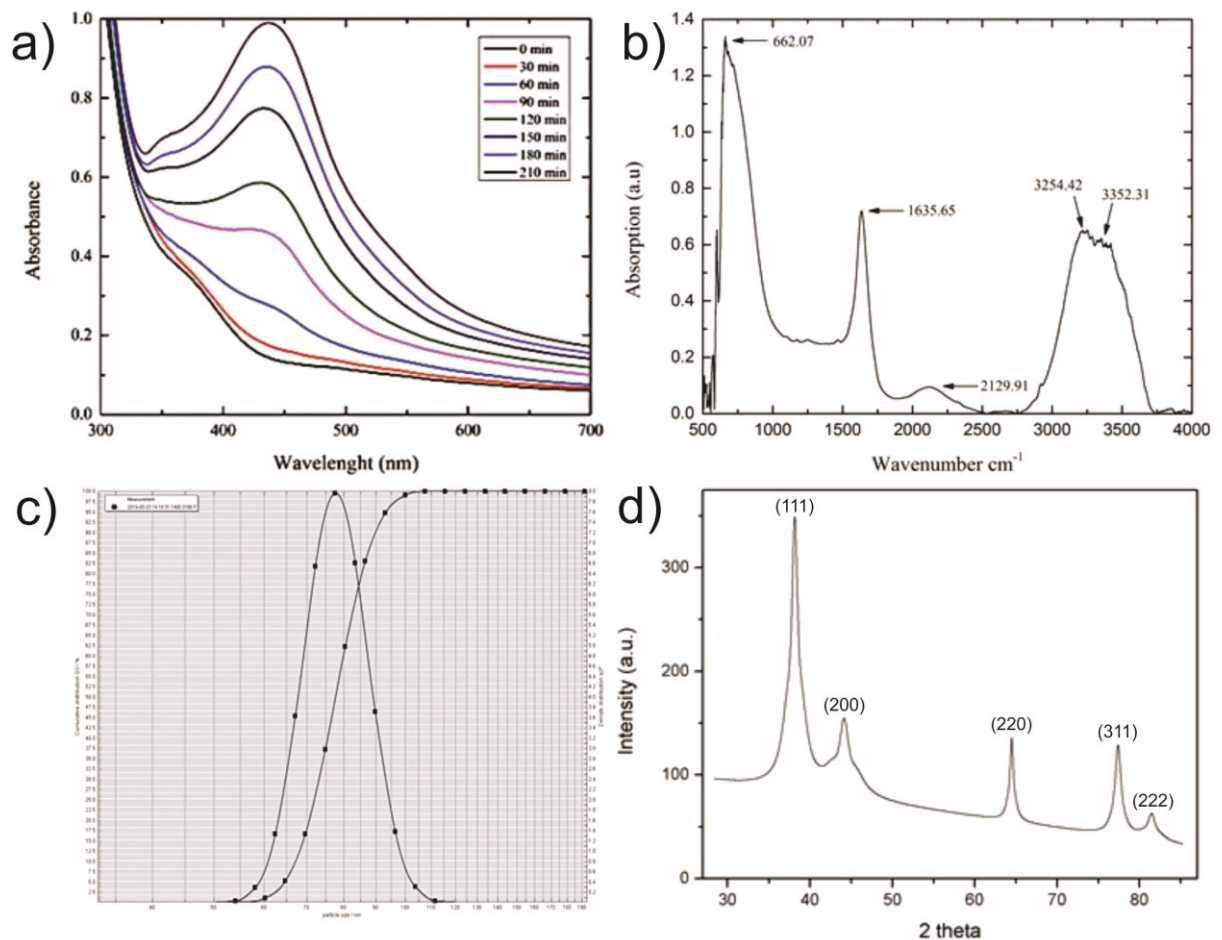


Figure 3. a) UV-vis spectra of AgNPs measured at different time interval, b) FTIR spectrum of AgNPs, c) Average particle size distribution of AgNPs via Nanophox with PCCS, d) X-Ray powder diffraction spectrum of AgNPs.

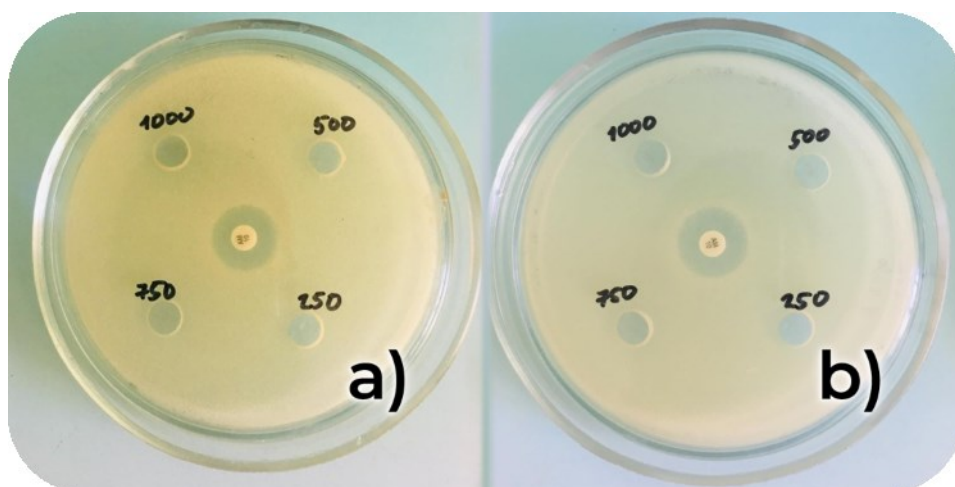


Figure 4. Zone of inhibition of silver nanoparticles against a) *B.subtilis*, b) *E.Coli* bacteria.

3.6 Antibacterial test. Antibacterial activity of biologically synthesized AgNPs was determined by agar well diffusion method against gram positive *B.subtilis* and gram negative *E.Coli* bacteria. The cultures were grown separately overnight in 100 ml nutrient broth and incubated in shaker at 37°C . Then, $100\ \mu\text{l}$ of each

actively grown cultures with cell count of approximately 10^3 cfu/ml was spread over the nutrient agar plates, in which five wells (8mm) were punched for the addition of AgNPs solution and control. Here we used 10 μ g/ml Amoxicillin as control. The AgNPs solutions (250, 500, 750, 1000 μ g/ml) were placed in their respective wells and the plates were incubated for 24 hr at 37 °C and the antibacterial effectiveness was evaluated on the basis of the zones of inhibition around the wells.

The results showed that there is no zone of inhibition observed against gram-positive and gram-negative bacteria except control.

4. Conclusion

In this study, we used a simple and eco-friendly method for the synthesis of AgNPs from the *Rhodiola rosea* L aqueous root extract. The plant phytochemicals like flavonoid, phenol, and alcohol present in the extract of the root have reduced silver ions into AgNPs and additionally stabilized the AgNPs. The synthesized AgNPs were characterized by UV-vis, FTIR, XRD to identify their size and shapes. The average particle size was 77 nm. The AgNPs were cubic with the sizes around of 66-100 nm showed no antibacterial activities against gram-positive and negative bacteria.

Acknowledgements

The experiments on UV-Vis spectroscopy and X-Ray Diffraction spectroscopy performed on the Analytic Laboratory of Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences. We would like to thank the laboratory staffs, an engineer Bayanjargal Erdene and Byambasuren Tsolmon, who helped measurements of our research.

References

1. A Review on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Morphologies Studied via TEM/. Rauwel P, K  n  l S, Ferdov S, Rauwel E// "Advances in Materials Science and Engineering", 1-9, (2015).
2. Plant mediated green synthesis: modified approaches/ Das RK, Brar SK// "Nanoscale", 5(21), 10155-10162, (2013)
3. Rosenroot (*Rhodiola rosea*): traditional use, chemical composition, pharmacology and clinical efficacy/ Panossian A, Wikman G, Sarris J // "Phytomedicine", 17, 481-493, (2010).
4. Selective cytotoxicity of green synthesized silver nanoparticles again/ Khorrami S, Zarrabi A, Khaleghi M, Danaei M, Mozafari M // IJN. <https://www.dovepress.com/selective-cytotoxicity-of-green-synthesized-silver-nanoparticles-again-peer-reviewed-article-IJ>, Retrieved from November 27, (2018).
5. The green synthesis, characterization and evaluation of the biological activities of silver nanoparticles synthesized from *Iresine herbstii* leaf aqueous extracts/ Dipankar D, Murugan S.. Colloids Surf. B// "Biointerfaces". (98), 112-119, (2012).
6. Nigella arvensis leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles, Their characteristic properties and biological efficacy / Chahardoli A, Karimi N, Fattahi A// "Advanced Powder Technolingu", 29(1), 202-210, (2018).

УДК 534.22; 532.62

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ В НАНОСТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ

© И. Г. Симаков, Ч. Ж. Гулгенов, С. Б. Базарова

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, e-mail: baz_say@mail.ru

Аннотация

Разработан акустоэлектрический метод исследования диэлектрических свойств жидкости в граничном слое. Исследована частотная зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды в диапазоне частот от 20 до 400 МГц.

Ключевые слова: адсорбционный слой; адсорбированная вода; диэлектрическая проницаемость; полярная жидкость; поверхностные акустические волны; диэлектрическая релаксация; акустоэлектрический метод.

DIELECTRIC PROPERTIES OF ADSORBED WATER IN NANOSTRUCTURAL CONDITION

I.G. Simakov, Ch.Zh. Gulgenov, S.B. Bazarova

Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 670047, Russia, Ulan-Ude, Sakhyanovoy st. 6, e-mail: baz_say@mail.ru

Abstract

An acoustoelectric method was developed to study the dielectric properties of a fluid in the boundary layer. The frequency dependence of the dielectric constant of adsorbed water in the frequency range from 20 to 400 MHz is investigated.

Keywords: adsorption layer; adsorbed water; the dielectric constant; polar liquid; surface acoustic waves; dielectric relaxation; acoustoelectric method.

При контакте твердой и жидкой фазы под воздействием поверхностных сил формируется наноструктурированный слой воды. Структура жидкости в адсорбционном слое, соответственно, её физические свойства, такие как диэлектрическая проницаемость, вязкость, плотность, сжимаемость и др. отличаются от структуры и свойств жидкости в объемной фазе [1].

Несмотря на множество работ, посвященных диэлектрическим исследованиям воды, нет глубокого понимания природы поляризации молекул воды в различных фазах [2]. Изучение процесса поляризации и связанных с ней диэлектрических свойств воды в граничном состоянии (в тонких слоях вблизи поверхности твердых тел) усложнено необходимостью учета влияния межфазных границ.

Исследования частотной зависимости диэлектрических свойств воды в граничной фазе позволяют получать необходимую информацию об её молекулярной структуре, межмолекулярных взаимодействиях, динамике и механизмах молекулярных процессов.

Для исследования диэлектрических характеристик граничной жидкости применяются поверхностные акустические волны (ПАВ).

Дисперсия ПАВ при взаимодействии с тонким слоем жидкости, адсорбированной на поверхности пьезоэлектрика, описывается уравнением (1). Относительное изменение скорости $\Delta V/V$ ПАВ пропорционально толщине жидкого слоя. Коэффициент пропорциональности аддитивно учитывают механическую и электрическую природу возмущения условий распространения ПАВ [3]:

$$-\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s} \cdot \operatorname{tg}\theta + \pi K^2 \frac{\varepsilon_p \varepsilon'}{(\varepsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}, \quad (1)$$

где ρ_f и ρ_s – плотность жидкости и плотность твердого тела, ε_p , ε_f – относительные диэлектрические проницаемости, соответственно, пьезоэлектрика $\varepsilon_p = (\varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{yz}^2)^{1/2}$ и жидкости, $\theta = \arccos(V_f/V_s)$ – угол, под которым звуковые волны распространяются в слое жидкости, V_f – скорость звука в жидкости, V_s – скорость поверхностной волны, K – коэффициент электромеханической связи. Для волн рэлеевского типа $K^2 = 2(V_0 - V_m)/V_0$ (здесь скорость ПАВ в случае «металлизированной» V_m и «свободной» V_0 поверхности). Как следует из дисперсионного уравнения (1), изменение скорости ПАВ зависит от акустических и диэлектрических характеристик слоистой системы.

Исходя из уравнения (1) действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в слое $\varepsilon_f = \varepsilon' + j\varepsilon''$ связана с изменением акустических параметров ПАВ следующим выражением [3]:

$$\varepsilon' = \frac{2(\varepsilon_p + 1)^2}{K^2 \varepsilon_p} \left(\frac{\Delta V}{h\omega} - \frac{\rho_f}{2\rho_s} \sqrt{1 - V_f^2/V_s^2} \right), \quad (2)$$

Таким образом, диэлектрические свойства адсорбированной воды можно определить, регистрируя изменение параметров ПАВ, обусловленное влиянием адсорбционного слоя.

Как известно, во влажной газовой среде на поверхности твердого тела образуется тонкий слой адсорбированной воды. Толщина адсорбционного слоя зависит от давления пара в зоне адсорбции и состояния адсорбирующей поверхности. Необходимое давление пара в зоне адсорбции можно регулировать, варьируя разность температур парообразующей жидкости (воды) и адсорбирующей поверхности [3].

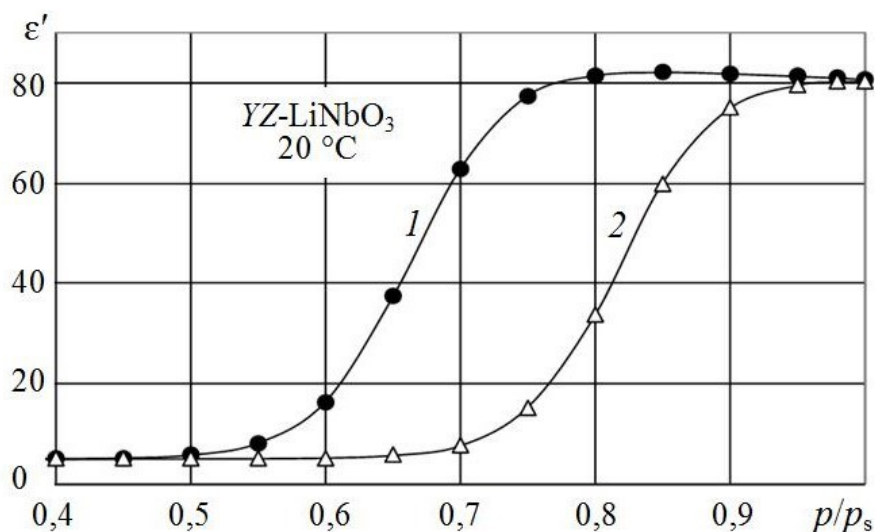


Рис. 1. Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от давления пара на частотах: 43,2 МГц (1), 388,8 МГц (2).

Зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от относительного давления пара (соответственно, толщины адсорбционного слоя) показана на рис. 1 б. Кривая 1 соответствует частоте $f = 43,2$ МГц, а кривая 2 – 388,8 МГц. Характер зависимости указывает на наличие релаксационного процесса со временем релаксации $\tau \sim 10^{-8}$ с. Ближайшим по времени релаксационным процессом (со временем релаксации порядка 10^{-10} с) в объемной воде является диэлектрическая релаксация Дебая [3].

С ростом частоты ПАВ область релаксационного изменения диэлектрической проницаемости адсорбированной воды смещается в область более высоких

значений давления пара. Характер кривой остается практически неизменным. Поскольку зависимость толщины адсорбционного слоя от давления пара p/p_s степенная, следовательно, одинаковому изменению диэлектрической проницаемости при более высокой частоте соответствует большая область изменения толщины адсорбционного слоя [3].

В изученном диапазоне частот (20–400 МГц) экспериментально обнаружена область релаксационного изменения диэлектрических характеристик адсорбированной воды, обусловленная дебаевской релаксацией [3]. На рис. 2. представлена частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в трех состояниях: в твердой фазе (лед), в жидкой фазе и граничном состоянии. Кривые 1, 2, 3 дисперсии диэлектрической проницаемости соответственно льда, адсорбированной воды и жидкой воды построены с использованием действительной части уравнения Дебая:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость; ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ω – круговая частота, τ – время релаксации.

Экспериментальные данные диэлектрической проницаемости адсорбированной воды на разных частотах (маркеры на рис. 2) были получены с использованием уравнения (2).

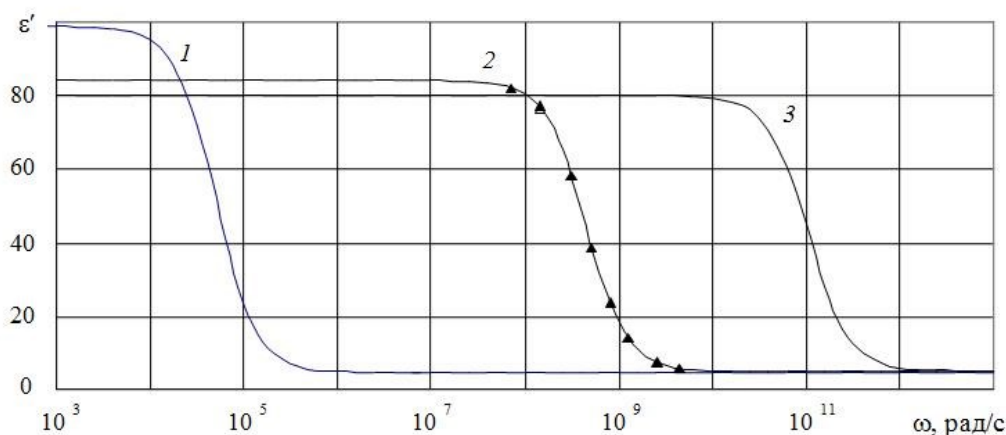


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой, жидкой и граничной фазах
1 – лед при температуре 0 °С, 2 – адсорбированная вода (20 °С, $p/p_s = 0,7$), 3 – вода (20 °С)

Существенное увеличение времени диэлектрической релаксации, скорее всего, обусловлено изменением структуры адсорбированной воды, под воздействием поля сил адсорбирующей поверхности пьезоэлектрической подложки. Как следует из работы [3] частотная зависимость диэлектрических характеристик адсорбированной воды хорошо согласуется с уравнением Дебая. Авторы предполагают, что структурирующее воздействие адсорбирующей поверхности усиливается с уменьшением толщины адсорбционного слоя и температуры жидкости. По их мнению, уменьшение температуры и толщины адсорбционного слоя приводит к возрастанию вязкости и времени диэлектрической релаксации адсорбированной воды.

Измерения относительного изменения скорости поверхностных акустических волн на разных частотах позволяют определить дисперсию диэлектрических характеристик и время диэлектрической релаксации τ . Процесс диэлектрической релаксации в адсорбированной воде, как и в случае объемной воды, может быть охарактеризован в рамках теории Дебая.

Литература

1. Чураев Н.В. Тонкие слои жидкостей // Развитие исследований поверхностных сил // Коллоидный журнал. 2000. Т.62, №5. С.581–589.
2. Потапов А.А. Ориентационная поляризация: Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2000. 336 с.
3. Симаков И.Г. Поверхностные процессы в слоистых структурах и акустоэлектронные методы их исследования: Дис. канд. физ.-мат. наук. – Иркутск, 2005. – 141 с.

НЕЛИНЕЙНЫЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА НАНОСУСПЕНЗИЙ

© Дембелова Т.С., Бадмаев Б.Б., Макарова Д.Н., Вершинина Е.Д.

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,

г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-майл: tu_dembel@mail.ru

Аннотация

В данной статье исследуются зависимости модуля сдвиговой упругости и коэффициента динамической вязкости суспензий от величины сдвиговой деформации суспензий наночастиц в полимерной жидкости. В качестве дисперсионной среды использована полиэтилсилоксановая жидкость марки ПЭС-2, твердой дисперсной фазы – наночастицы диоксида кремния и фуллерены. В работе использован акустический резонансный метод определения комплексного модуля сдвига жидкостей с применением пьезокварцевого резонатора. Исследования показали нелинейное поведение вязкоупругих параметров образцов суспензий в зависимости от сдвигового напряжения.

Ключевые слова: *нанопорошки, суспензия, модуль сдвига, вязкость, деформация, напряжение сдвига, резонансный метод.*

NONLINEAR VISCOELASTIC PROPERTIES OF NANOSUSPENSIONS

T. S.Dembelova, B.B.Badmaev, D.N.Makarova, Ye.D.Vershinina

Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia,

e-mail: tu_dembel@mail.ru

Abstract

This paper studies the dependence of the shear elasticity modulus and the coefficient of dynamic viscosity of the suspensions on the magnitude of the shear strain of nanoparticle suspensions in a polymer liquid. As the dispersion medium, polyethylsiloxane liquid PES-2 was used, the solid dispersed phase - silica nanoparticles and fullerenes. We used the acoustic resonance method for determining the complex shear modulus of liquids using a piezoquartz resonator. Studies have shown non-linear behavior of viscoelastic parameters of suspension samples depending on shear stress.

Keywords: *nanopowders, suspension, shear modulus, viscosity, deformation, shear stress, resonance method.*

В работе исследованы вязкоупругие свойства суспензий наночастиц акустическим резонансным методом с применением пьезокварцевого резонатора. Коллоидные суспензии получены ультразвуковым методом. Акустический резонансный метод измерения сдвиговой упругости жидкостей основан на применении пьезокварцевого кристалла. Грань, колеблющаяся на основной резонансной частоте в собственной плоскости, соприкасается на одном конце с прослойкой исследуемой суспензии, накрытой твердой

накладкой. При этом прослойка испытывает деформацию сдвига. В экспериментах применялся пьезокварцевый кристалл X-18,5° среза, толщина жидкой прослойки намного меньше длины сдвиговой волны $H \ll \lambda$. По изменению акустических параметров системы пьезокварц – прослойка жидкости – накладка (резонансной частоты и ширины резонансной кривой) определяются комплексный модуль сдвига и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \theta$ исследуемой жидкости [1,2]:

$$G^* = \frac{4\pi^2 M f_o \Delta f^* H}{S}, \quad \text{tg} \theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'} \quad (1)$$

где $G^* = G' + iG''$ – комплексный модуль сдвига жидкости; $\Delta f^* = \Delta f' + i\Delta f''$ – комплексный сдвиг резонансной частоты; M – масса пьезокварца; S – площадь основания накладки; f_o – резонансная частота пьезокварца; H – толщина прослойки жидкости. Резонансная частота пьезокварца 73.2 кГц, масса 6.24 г, площадь основания накладки составляла 0.2 см².

Мнимый сдвиг резонансной частоты равен изменению затухания колебательной системы $\Delta f'' = \frac{\Delta \alpha}{2}$, где $\Delta \alpha$ – изменение ширины резонансной кривой пьезокварца. Зная изменение резонансной частоты и ширины резонансной кривой, можно определить комплексный модуль сдвига жидкости.

Из теории нелинейной колебательной системы известно, что ее свойства определяются через параметры резонансных кривых. В случае нелинейности сдвиговой упругости жидкостей резонансная кривая колебательной системы пьезокварц – прослойка жидкости – накладка будет деформироваться при увеличении амплитуды колебания пьезокварца, и свойства колебательной системы будут определяться через параметры резонансных кривых. Определение амплитуды колебания пьезокварца можно осуществить, используя метод, основанный на принципе интерферометра Фабри-Перо, где в качестве одного из зеркал используется оптически полированная торцевая сторона пьезокварца [3]. Полученная зависимость амплитуды колебания пьезокварца A от снимаемого с него напряжения позволяет измерять амплитуду с достаточно

высокой точностью. Отношение A/H может служить мерой угловой деформации. На рис.1 показано изменение формы резонансных кривых при увеличении значений вынуждающей силы, колеблющей пьезокварц, для прослойки гексадекана, исследованной в работе [4] акустическим резонансным методом. Кривая 1, снятая при малых амплитудах колебания, симметрична и соответствует области линейной упругости. По мере увеличения вынуждающей силы резонансная кривая становится все более крутой со стороны низких частот и далее проявляет неустойчивость. Средняя линия резонансной кривой 3 фактически изображает зависимость сдвиговой упругости от угла деформации.

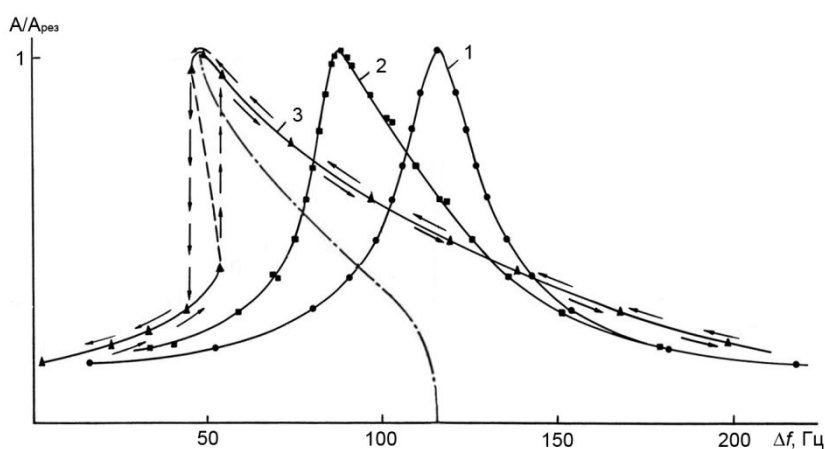


Рис. 1. Резонансные кривые при различных величинах вынуждающей силы с максимальной амплитудой колебания: 1 – 10 Å; 2 – 100 Å; 3 – 300 Å [4].

На рис.2 показаны зависимости действительного и мнимого компонентов модуля сдвига, рассчитанных по формуле (1), от угла сдвига для образцов суспензий диоксида кремния с размером наночастиц 100 нм с концентрацией 1.25 мас.% и фуллеренов с концентрацией 1.5 мас.% в полимерной жидкости ПЭС-2. Суспензии получены ультразвуковым методом. Для удобства анализа результаты представлены в зависимости от величины $(A/H)^{1/2}$. При малых углах деформации компоненты комплексного модуля сдвига постоянны, далее с увеличением угла сдвига G' уменьшается, а G'' проходит через максимум. Аналогичные кривые получены в работах [3,5]. Можно предположить, что жидкость обладает равновесной надмолекулярной структурой и при малых углах сдвиговой деформации обнаруживается область линейной упругости.

При некотором критическом напряжении сдвига P_k равновесная структура начинает разрушаться и происходит изменение ее вязкоупругих свойств. Критическому напряжению сдвига соответствует определенный критический угол сдвига φ_k , который можно определить по данным рис.2.

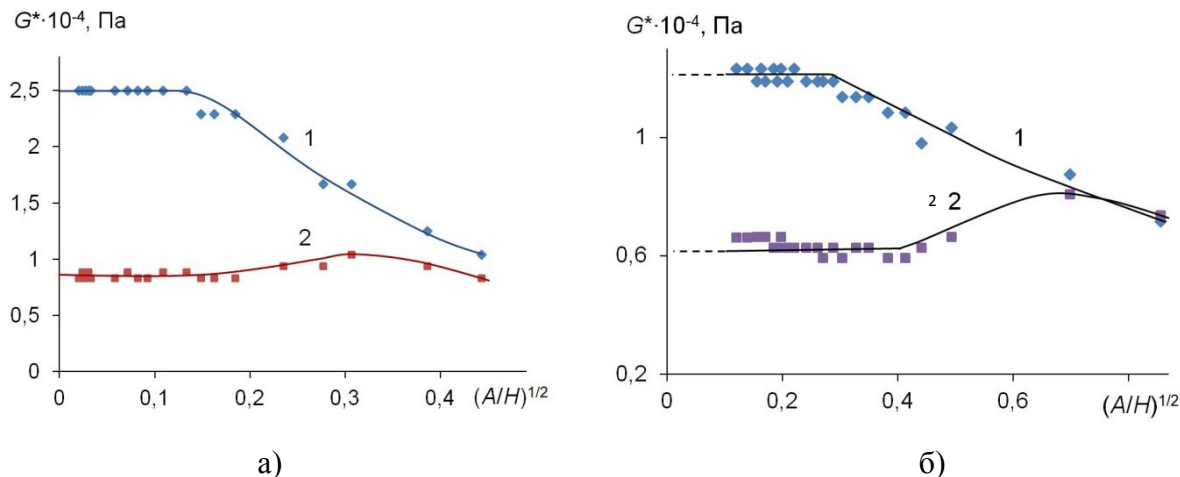


Рис. 2. Экспериментальные зависимости действительного G' (1) и мнимого G'' (2) модуля сдвига от обратной толщины прослойки суспензии
а) $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$, 1.25 мас.%; б) $\text{C}_{60}/\text{ПЭС-2}$, 1.5 мас.%.

В области линейной упругости G' и $\text{tg}\theta$ для исследованных суспензий имеют значения $G' = 2.5 \cdot 10^4$ Па и $\text{tg}\theta = 0.35$ и $G' = 1.2 \cdot 10^4$ Па, $\text{tg}\theta = 0.55$ соответственно. На рис.3 представлены графики динамической вязкости, в зависимости от угла сдвиговой деформации для этих суспензий. Значения вязкостей рассчитаны по реологической модели Максвелла.

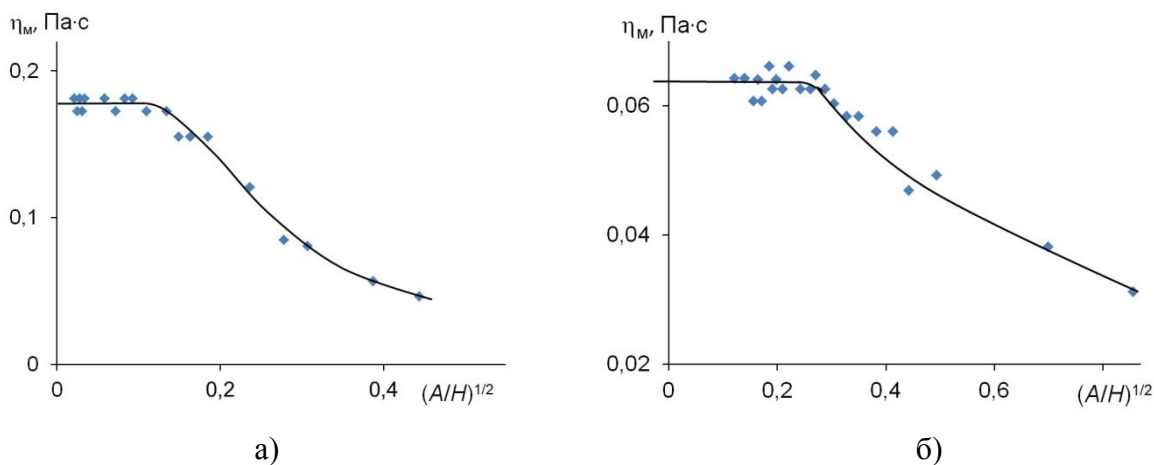


Рис.3. Зависимости эффективной вязкости от от угла сдвиговой деформации
а) $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$, 1.25 масс.%; б) $\text{C}_{60}/\text{ПЭС-2}$, 1.5 масс.%..

При углах, меньших φ_k , суспензии характеризуются постоянной повышенной вязкостью, при дальнейшем увеличении угла происходит разрушение пространственной структуры и вязкость снижается до наименьшей величины.

На рис.4 показана зависимость напряжения сдвига в прослойке суспензии от величины сдвиговой деформации, пунктиром показано продолжение линейной зависимости напряжения сдвига. На рисунке наглядно видна нелинейность сдвиговой упругости образцов с увеличением угла деформации, причем для суспензии диоксида кремния, имеющей более низкое значение тангенса угла механических потерь, нелинейность проявляется ярче.

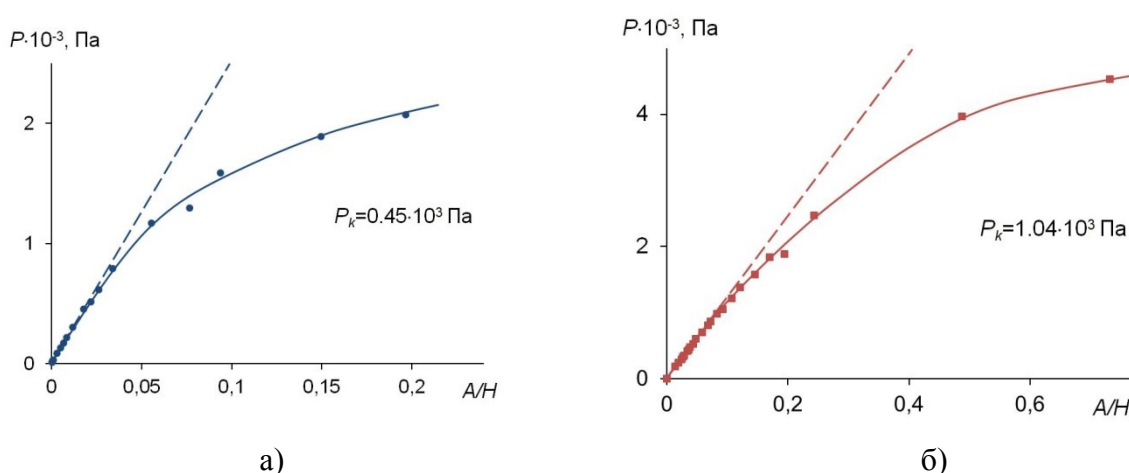


Рис.4. Зависимости эффективной вязкости от от угла сдвиговой деформации
а) $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$, 1.25 масс.%; б) $\text{C}_{60}/\text{ПЭС-2}$, 1.5 масс.%. .

Таким образом, сдвиг резонансной частоты колебательной системы пьезокварц – прослойка суспензии – накладка зависит от амплитуды сдвиговой деформации, что свидетельствует о нелинейности вязкоупругих свойств исследуемых суспензий.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 18-48-030020 р_а.

Литература

1. Бадмаев Б. Б., Дембелова Т. С., Дамдинов Б. Б. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей – Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. – 190 с.
2. В. Badmaev, T. Dembelova, B. Damdinov, D. Makarova, O. Budaev, Influence of surface wettability on the accuracy of measurement of fluid shear modulus // Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects 383, 90–94 (2011).

3. Бадмаев Б. Б., Дембелова Т. С., Макарова Д. Н., Гулгенов Ч. Ж. Сдвиговая упругость и прочность структуры жидкости на примере диэтиленгликоля // Журнал технической физики. 87(1), 18–21 (2017).

4. Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Занданова К. Т., Ламажапова Х. Д. Нелинейные свойства сдвиговой упругости жидкостей // Журнал физической химии 55(11), 2812–2816 (1981).

5. Бадмаев Б. Б., Макарова Д. Н., Сандитов Д. С., Дамдинов Б. Б., Дембелова Т. С. Низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях // Известия высших учебных заведений. Физика 57(6), 34–39 (2014).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В ОПТИЧЕСКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

© А. Ю. Ветлужский

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-mail: vay@ipms.bscnet.ru

Аннотация

Рассмотрены методы определения эффективной диэлектрической проницаемости двумерных фотонных кристаллов, состоящих из металлических цилиндров кругового сечения, в инфракрасной части оптического диапазона. Показано хорошее согласие результатов, полученных с использованием различных методик. Обсуждены возможные области практического применения композитов на основе металлических фотонных кристаллов.

Ключевые слова: *фотонные кристаллы, диэлектрическая проницаемость, полное внутреннее отражение, коллиматоры.*

THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON METALLIC PHOTONIC CRYSTALS IN THE OPTICAL FREQUENCY RANGE

A.Yu.Vetluzhsky

Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy
of Sciences, Sakhyanovoy str., 6, Ulan-Ude 670047, Russia,
e-mail: vay@ipms.bscnet.ru

Abstract

Methods for determining the effective permittivity of two-dimensional photonic crystals consisting of metallic cylinders of circular cross section in the infrared part of the optical range are considered. A good agreement of the results obtained using various techniques was shown. Possible areas of practical application of composites based on metallic photonic crystals are discussed.

Keywords: *photonic crystals, permittivity, total internal reflection, collimators.*

Двумерные фотонные кристаллы (ФК), состоящие из металлических цилиндрических элементов, вызывают в последние годы повышенный интерес исследователей в различных областях знаний. Это связано с наличием у таких ФК уникальных электродинамических свойств. Во-первых, металлические ФК обладают низкочастотной полной запрещенной зоной, что невозможно для диэлектрических структур. Во-вторых, их можно рассматривать, как своеобразные плазмopodobные среды, диэлектрическая проницаемость которых может быть выражена в виде:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{cp} (1 - \omega_p^2 / \omega^2),$$

где ε_{cp} – диэлектрическая проницаемость межэлементной среды, ω_p – пороговая частота, ниже которой такой кристалл полностью подавляет распространение электромагнитного излучения в плоскости, перпендикулярной осям проводников, а выше – становится «прозрачным» для него [1]. В-третьих, в диапазоне частот первой разрешенной зоны такие ФК проявляют свойства сплошных, сильно диспергирующих сред, обладающих сверхнизкими значениями эффективной диэлектрической проницаемости, значения которой варьируются от 0 до 1. В настоящей работе приводятся результаты изучения этих свойств ФК в оптическом диапазоне частот.

Рис. 1 демонстрирует спектр пропускания металлического ФК из 169 элементов, представляющих собой цилиндры кругового сечения с радиусом $a = 0.5$ мкм. Период расположения элементов, образующих квадратную решетку, $d = 10$ мкм. Рассматривался случай E - поляризации падающей плоской волны (вектор E ориентирован параллельно цилиндрам). Расчет выполнялся методом самосогласованных уравнений [2].

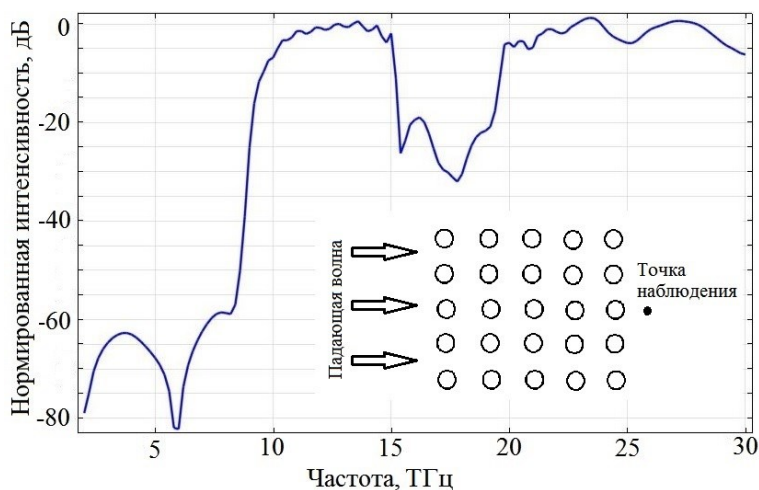


Рис. 1. Спектр пропускания ФК в низкочастотной части инфракрасного диапазона, определенный в пренебрежении тепловыми потерями излучения в элементах.

Представленные данные демонстрируют наличие в рассматриваемом диапазоне двух разрешенных и двух запрещенных для распространения волн в ФК частотных зон.

Для определения электрофизических характеристик ФК в первом разрешенном диапазоне можно воспользоваться различными методами. В

частности, рассмотреть процессы преломления волн при падении на границу ФК. Так, на рис. 2 изображены результаты численного моделирования пространственной картины распределения поля при падении на границу ФК под разными углами.

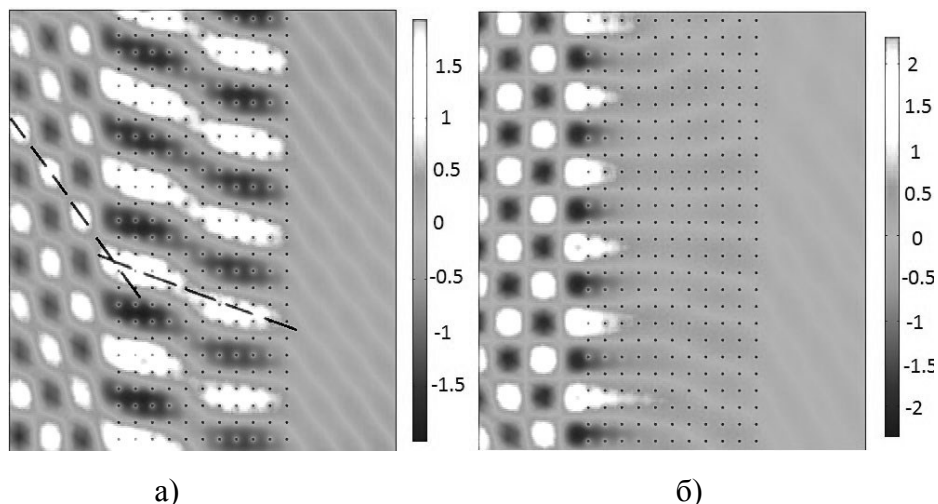


Рис. 2. Картины распределения поля на частоте 12 ГГц при падении на границу ФК под углами 35° (а) и 41° (б). Пунктиром обозначены поверхности волновых фронтов волн.

Из рис. (а) следует, что диэлектрическая проницаемость такой проволочной среды меньше проницаемости окружающего его воздуха, т.е. в среде распространяются быстрые по отношению к окружающему пространству волны. Об этом свидетельствует превышение угла падения углом преломления ($\sim 66^\circ$) волны, а также характер пространственного распределения пучностей поля, возникающих вследствие отражения от границ структуры вне ФК и внутри него. Подобные картины взаимодействия поля с границей проволочной среды наблюдаются на частоте 12 ГГц для всех углов падения в диапазоне от весьма малых до 41° (рис. 2 б). Здесь поведение прошедшего в среду поля меняется, оно приобретает затухающий по мере погружения вглубь среды характер, локализуясь вблизи границы кристалла. Таким образом, имеет место явление полного внутреннего отражения волн при падении на границу среды с меньшим показателем преломления, сопровождающееся формированием распространяющихся вдоль этой границы, так называемых, поверхностных волн. Их характерными особенностями является экспоненциальное уменьшение амплитуды волны при удалении от поверхности раздела сред и малая фазовая скорость по сравнению со скоростью распространения волн в окружающем

пространстве. Анализ углов, при которых возникает полное внутреннее отражение на различных частотах, а также процессов преломления волны на границе сред на углах, меньших критических, позволяют, в принципе, определить эффективную диэлектрическую проницаемость проволочной среды, но только при отсутствии поглощения в элементах.

На частотах видимого диапазона методика определения эффективных параметров проволочной среды должна учитывать не только характер пространственного распределения поля, но и его амплитудные характеристики. Этого можно достичь прямым сопоставлением результатов численного моделирования процессов отражения и прохождения волн при взаимодействии с границами сплошного диэлектрика и металлического ФК, эффективные электрофизические свойства которого будем описывать в данном случае комплексной величиной показателя преломления. Элементы ФК будем полагать состоящими из серебра, для описания диэлектрических свойств которого воспользуемся дисперсионной моделью Друдэ:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3 + \omega \gamma^2},$$

где $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ - действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, ω_p - плазменная частота, γ - фактор затухания, равные для серебра соответственно 2175 ТГц и 4.35 ТГц [3].

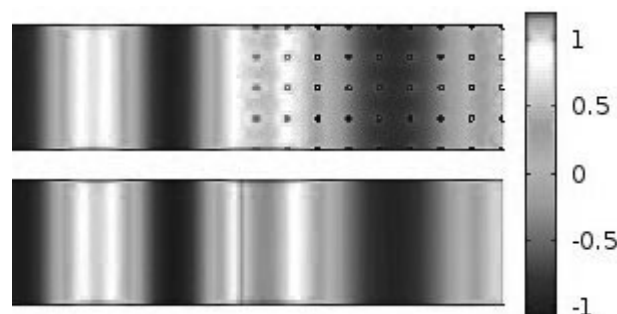


Рис. 3. Пространственные распределения поля при падении плоской волны на границы проволочной среды (вверху) и однородного диэлектрика (внизу). Направление прихода волны – слева направо.

На рис. 3 представлен пример такого сопоставления, выполненный на частоте 400 ТГц и демонстрирующий хорошее согласие результатов моделирования поля в присутствии дискретной ($d = 0.2$ мкм, $a = 0.02$ мкм) и однородной структур с показателем преломления $n = 0.617 + i 0.018$.

При практическом применении металлических ФК могут быть использованы их необычные электрофизические характеристики. В частности, такие структуры перспективны для создания коллиматоров или, другими словами, устройств, трансформирующих расходящийся пучок лучей в параллельный. Поскольку показатель преломления метаматериала меньше единицы, при размещении источника излучения внутри такой среды волны на ее границе должны преломляться таким образом, что угол падения будет превышать угол преломления. На рис. 4 представлены результаты вычислительного эксперимента, демонстрирующего возможность такого использования металлических ФК.

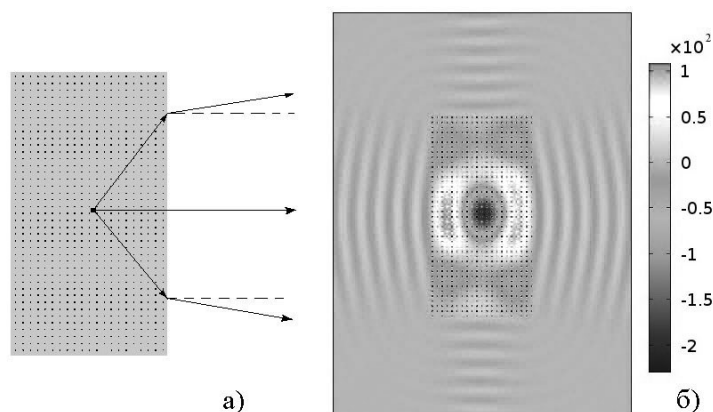


Рис. 4. (а) – концептуальная схема, (б) – картина пространственного распределения интенсивности излучения на частотах. Источник излучения – в центре.

Литература

1. Pendry J. B., Holden A. J., Robbins D. J., Stewart W. J. Low frequency plasmons in thin-wire structures // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. Vol. 10. P. 4785–4809.
2. Ветлужский А.Ю., Ломухин Ю.Л. Возбуждение штыревого слоя // Радиотехника и электроника. 2004. Т. 49. № 3. С. 308-313.
3. El-Kady I., Sigalas M. M., Biswas R., Ho K. M., Soukoulis C. M. Metallic photonic crystals at optical wavelengths // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. №. 23. P. 15299-15302.

УЛУЧШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА ЛЕГИРОВАННОГО ПОЛИАНАЛИНОМ

© Б. Бумаа*, Э. Уянга, Г. Сэвжидсурэн, П. Алтанцог

Институт физики и технологии Монгольской академия наук,
Проспект Мира – 54Б. Улан - Батар 13330, Монголия

*Электронная почта: bumaab@mas.ac.mn

Аннотация

В этой работе, мы исследовали структуру и электрохимические характеристики GO легированного полимера полианилина (PANI/GO) с помощью рентгеновской дифракции (XRD) и циклической вольтамперометрии (CV). Образцы Pani /GO приготовлены межфазной полимеризацией. Оксид графена добавляли в Pani с массовым соотношением $m_{PANI}:m_{GO} = 100: 1; 100: 3; 100: 6$, и мы получили шесть образцов порошка, которые назвали PaniNF/GO-1; PaniNF/GO-3 и PaniNF/GO-6. В этом исследовании мы синтезировали оксид графена усовершенствованным методом Хаммера из порошка графита.

Ключевые слова: Графен оксид; полианилиновая нановолокна; метод Хаммера; полимеризация.

EVOLUTION OF ELECROCHEMICAL PROPERTIES OF GRAPHENE DOPED PANI

B. Bumaа*, E. Uyanga, G. Sevjidsuren, P. Altantsog

Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences,
Peace Avenue – 54b, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

*E-mail: bumaab@mas.ac.mn

Abstract

In this work, we studied the structure and electrochemical characterizations of GO doped polymer polyaniline (Pani/GO) support material by X-ray diffraction (XRD), and cyclic voltammetry (CV). Pani/GO powder samples were carried out by the interfacial polymerization method. Graphene oxide was added to Pani with mass ratios of $m_{ANI}:m_{GO}=100:1; 100:3; 100:6$ and we have obtained four powder samples that named PaniNF/GO-1; PaniNF/GO-3 and PaniNF/GO-6. In this research, we synthesized graphene oxide by an improved Hummers method from commercial graphite powder.

Keywords: Graphene oxide, polyaniline nanofibers, support material, hummers method, polymerization

Conductive polymer polyaniline (Pani) is one of the considerable being studied support materials for fuel cell catalysts at today date. Because it has good chemical stability, low electrical resistance, good redox properties, easy to synthesize and low cost material. In addition, PANI has the advantage to be electron and proton conductive at the same time, and can be used as an alternative support material [1, 2]. But PANI has two disadvantages which relatively low electrical conductivity ($10^{-1} - 10^2$ S/cm), specific surface area ($34 \text{ m}^2/\text{g}$) [3]. These properties are very important specifications of catalyst materials.

Present work, graphene oxide (GO) was used to enhance electrical conductivity and catalytic properties of Polyaniline nanofiber (PaniNF). Graphene is a two-dimensional monolayer of sp²- hybridized carbon atoms that exhibits high electron mobility ($15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, it's 1000 times more than copper), high mechanical strength ($>1060 \text{ GPa}$), high thermal conductivity ($\sim 3000 \text{ W/mK}$) and high specific surface area ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$) [4]. In this research, we synthesized graphene oxide by an improved Hummers method from commercial graphite powder. The morphology of samples was observed using HITACHI SU8010 scanning electron

microscopy (SEM). The SEM images of the synthesized GO nanosheets are shown in Figure 1. It can be seen that transparent rippled silk-like waves indicating single layer structured GO nanosheets.

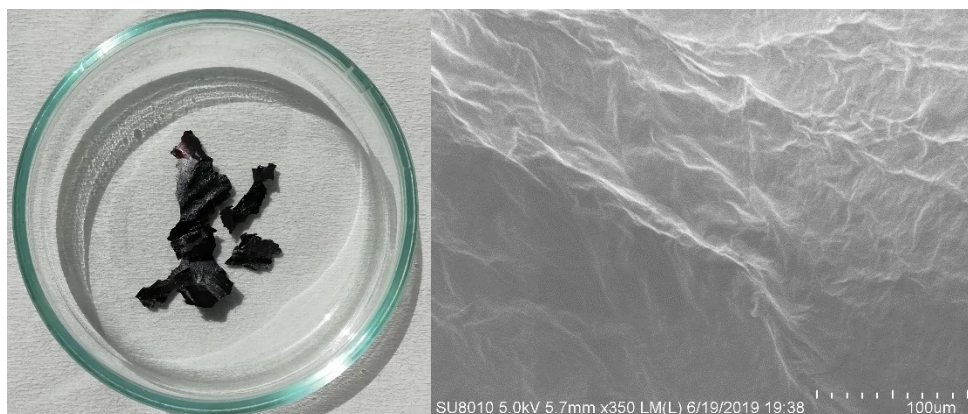


Fig.1 Synthesized graphene oxide paper-like film and SEM image

The electrochemical characterizations of PaniNF and PaniNF/GO samples were performed with a rotating disc electrode (RDE) setup using an Ag/AgCl reference electrode, and platinum wire counter electrode. The working electrode was prepared as follows. A mixture containing 20mg of synthesized powders, 20µl of nafion solution (5wt%) and 4ml of ethanol was ultrasonically blended in a glass vial for 30 min. 40µl of this ink was dropped on the surface of a glassy carbon RDE (0.07cm²) using an automatic pipet and dried at 80°C for 10 min to obtain a thin layer. The cyclic voltammetry (CV) tests were performed in 1M H₂SO₄ electrolyte solution using Epsilon Eclipse potentiostat (Basi). All electrochemical measurements were performed at room temperature. X-ray diffraction (XRD) analysis performed on Shimadzu XRD-7000 diffractometer using monochromized CuKα (λ=1.5418 Å) radiation at room temperature.

In this work, we studied the structure and electrochemical characterizations of GO doped polymer polyaniline (Pani/GO) support material by X-ray diffraction (XRD), and cyclic voltammetry (CV). Pani/GO powder samples were carried out by the interfacial polymerization method [5]. Graphene oxide was added to Pani with mass ratios of m_{ANI}:m_{GO}=100:1; 100:3; 100:6 and we have obtained four powder samples that named PaniNF/GO-1; PaniNF/GO-3 and PaniNF/GO-6.

CV curves of samples were obtained within the potential range -0.2 – 1 V at a scanning rate of 100 mV s⁻¹. Pairs of redox peaks of all PaniNF/GO samples are found on the CV curves indicating to the redox converting procedures of Pani (shown in Fig.2a). Besides, the curve of GO has no redox peak. Notably, the area and the current densities were increased with GO concentration, indicating a greatly enhanced specific capacitance. It can be seen that the specific capacitance enhancement is most pronounced in the PaniNF/GO-6 composite.

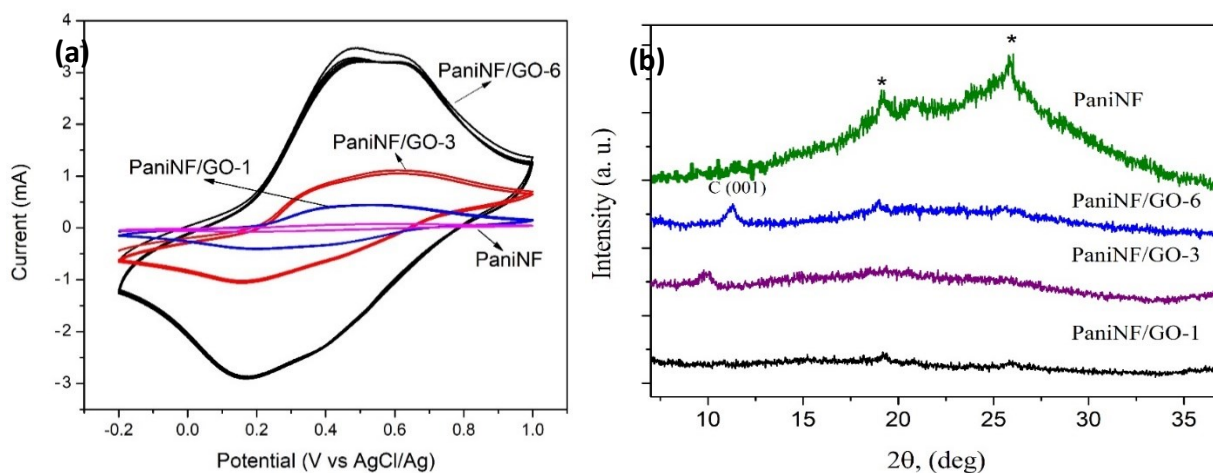


Fig.2 CV curves and XRD patterns of GO doped PaniNF samples.

XRD analysis was used to examine the structure of the PaniNF and PaniNF/GO composites Fig.2b shows the XRD patterns of GO doped Pani. Results reveal three peaks located around 10° , 20° and 25° which corresponding to C(001), Pani(020) and Pani(200), respectively. Therefore, the intensities of GO increased when the concentration was raised. These results suggest that GO doped Pani had been successfully synthesized and indicating the intercalation of Pani between GO sheets. The GO peak shift to a higher 2θ is attributed to the possible interaction between Pani and GO that may be influenced by oxygen functional groups on the GO surface.

References

- [1]. Jiujun Zhang, Springer, Canada (2008).
- [2]. G. Sevjidsuren et al., *Journal of Nanomaterials*, 1–9 (2010).
- [3]. E. Antolini and E. R. Gonzalez, *Applied Catalysis A: General*, 365, 1–19 (2009).
- [4]. E. Antolini, *Applied Catalysis B, Environmental*, 123-124, 52–68 (2012).
- [5]. B. Bumaa, G. Sevjidsuren, B. Li-Hong, N.Tuvjargal and P. Altantsog, Inner Mongolia Normal University, *Shinjelekhaan academic journal quarterly №1.2017*, 15–22 (2017).

CARRIER AND TRANSITION METAL (M = Cr, Mn, Fe and Nb) DOPING EFFECTS ON ELECTRONIC STRUCTURE IN $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ SPINEL

© L.Sarantuya*¹, E. Enkhjargal¹, N. Tsogbadrakh**²,
G. Sevjidsuren¹, P. Altantsog¹

¹–Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia,
e-mail*: saraa.ipt@gmail.com

²–Department of Physics, National University of Mongolia, Ulaanbaatar 14201, Mongolia,
e-mail**: tsogbadrakh@num.edu.mn

Abstract

Spinel structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) is one of the most promising candidate anode material for Li-ion battery (LIB) known as zero strain material, it has poor intrinsic electronic properties. In order to enhance it, we have investigated effect of doping on electronic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) cubic spinel phase structure. The electronic band structures of pristine LTO and doped LTO have been calculated using the first principles method within the framework of density functional theory (DFT). It is shown that doping can improve the electronic conduction of LTO. In this study, we will consider the doping effect on electronic structure of carrier and transition metal doped LTO spinel. Our calculations are based on the projector augmented wave (PAW) method using the generalized gradient approximation (GGA) within the framework of DFT.

Keywords: Li-ion battery, spinel structure, DFT, carrier doping.

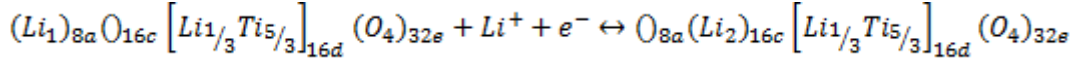
1. Introduction

One of the most efficient way in the success of electric vehicles (EV) and hybrid electric vehicles (HEV) is the findings of the next-generation energy storage devices with the high power density, long cycle life and high safety so as to abate air pollution and climate change, which results from production of fossil fuels [1,2]. Even though rechargeable lithium-ion batteries (LIBs) have been emerged one of the capable energy storage, mostly used for portable electric devices, such as cell phones and laptops, the performance of commercial LIBs still has a void until it's potential reaches requirements of applications in EV and HEV, in terms of the next-generation energy storage device [3,4].

Generally, rechargeable LIBs consist an anode, a cathode, a separator and an electrolyte. During the discharge process, oxidation occurs, where Li ions are intercalated into cathode through the electrolyte. Whereas, in the process of charging reverse reaction occurs [5]. Currently, graphite (LiC_6) is widely utilized as an anode material due to its availability, low cost, high electrical, ionic conductivity and relatively high theoretical capacity (372 mAh/g). Nevertheless, graphite anode has 10% of volume changes during reverse electrochemical process which may damage solid electrolyte interface (SEI), reduce cyclic life of cell and capacity loss [6,7]. Hence the most crucial investigations of the anode materials of LIB meet stable and safe performance of LIB during the load.

Early of the 1990s, the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), which is one of the crucial member of the solid solution of $\text{Li}_{3+x}\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$), was utilized as an anode material for rechargeable LIB for the first time [8,9]. The LTO has a face centered cubic structure with space group of Fd-3m where $\frac{3}{4}$ of lithium ions are occupied at the tetrahedral sites (8a). Rest of $\frac{1}{4}$ lithium ions share octahedral (16d) sites with titanium (Li:Ti, 1:5), whereas oxygen ions are located at the 32e sites. Therefore, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ structure can be denoted as $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ [10]. During lithiation process (See Eq 1.), additional lithium ions are inserted into spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ structure, which results phase transition between spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ into rock salt structured

$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. At the same time, lithium ions that located at the tetrahedral sites (8a) are migrated into octahedral sites (16c) [11,12]. Eq 1:



The LTO has been interested as an anode material due to its safety and high cyclic life. According to Colin *et al.*, LTO is known as zero strain material because of negligible volume expansion (less than 1%) during phase transition between spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ into rock salt structured $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [13]. In addition, the LTO shows high working potential against lithium metal electrode (~ 1.55 V vs. Li/Li^+) which plays a key role to avoid formation of lithium dendrites. However, it has few disadvantages namely, the low theoretical capacity (175 mAh/g), relatively high cost of titanium, naturally inferior electronic conductor ($< 10^{-9}$ S cm^{-2}) [6,14,15].

In order to settle poor electrical performance, the certain methods are used, such as reducing particle size to nanoscale [16,17] and coating surface or composing with conductive phases like Cu, Ag, C and graphene [18-21]. Even though mixing or coating the LTO with conductive phases is effective to enhance its electrical performance, the methods have no contribution on lattice electronic conductivity and diffusivity of lithium ion for fast charge and discharge performance. Therefore, doping aliovalent cations (Sc^{3+} , Ta^{5+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Al^{3+} , Mg^{2+}) into Li (8a), Ti (16d) sites of crystal structure is the one of the effective way to enhance both lattice electronic conductivity and lithium diffusion coefficient of the LTO in the same way [4,22-27].

In this study, we performed the electronic structure calculations of carrier and transition metal doped $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ (M=Cr, Mn, Fe and Nb).

2. Computational methods

In this work *ab initio* calculations are performed based on the PAW self-consistent field (SCF) method within the framework of DFT [28,29] with the exchange-correlation function of generalized gradient approximation (GGA) by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [30]. The configurations of valence electrons for atoms are treated to be Li ($1s^2, 2s^1$), Ti ($3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$), O ($2s^2, 2p^4$), Cr ($3d^5, 4s^1$), Mn ($3d^5, 4s^2$), Fe ($3d^6, 4s^2$) and Nb ($4d^4, 5s^1$). The ultra soft pseudo potential is used for expression of the interaction between ion and valence electrons. The cutoff energy for plane wave is chosen to be 30 Ry and $5 \times 5 \times 5$ Monkhorst-Pack meshes are used for the summation of charge densities [31]. Total energy of the system was converged with accuracy 10^{-4} eV. The atomic ionic positions are relaxed at the fixed lattice parameters until the residual forces are less than 0.05 eV/Å.

The experimental structural parameters of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ proposed by previous work [32] were used in this work. A huge supercell with 168 atoms is required to show exact stoichiometry of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Therefore, dealing with a huge system with 168 atoms is difficult. In the present work, we used approximated structures of pristine $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{13}\text{O}_{32}$ ($\text{Li}_{4.125}\text{Ti}_{4.875}\text{O}_{12}$) and doped $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{M}_1\text{O}_{32}$ ($\text{Li}_{4.125}\text{Ti}_{4.5}\text{M}_{0.375}\text{O}_{12}$) with 56 atoms, in order to show stoichiometry of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and the metal doping.

For the electron carrier and hole doping calculation, we used the extended Hubbard - based Hamiltonian including the effective magnetic exchange interaction parameter J_0 and the on - site Coulomb interaction is chosen to be $U = 8$ eV the using the simplified rotational - invariant formulation based on the linear - response method [33]. The Hubbard parameter, which is used to the perturbation to compute J_0 with the linear - response method, is chosen to be 1 eV [34]. Atomic wave functions used for GGA + U + J_0 projector are not orthogonalized.

3. Results and Discussions

According to the Ohzuku *et al.*, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has a spinel structure same as LiTi_2O_4 with 8a, 16d, and 32e sites in which Li, Ti, and O atoms are occupied, respectively, whereas the 16d sites randomly filled with Ti and Li atoms in the crystal of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, shown in Fig. 1(a) [11]. Metal atoms [M= Cr, Mn, Fe and Nb] doped into crystal structure of $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{13}\text{O}_{32}$ ($\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{M}_1\text{O}_{32}$) is shown in Fig. 1(b). There are many possible combinations on Ti and M atoms, thus it's difficult to obtain combination with lowest energy. In order to deal with it certain arrangements are calculated and doped combination with stable configuration is used for further calculations.

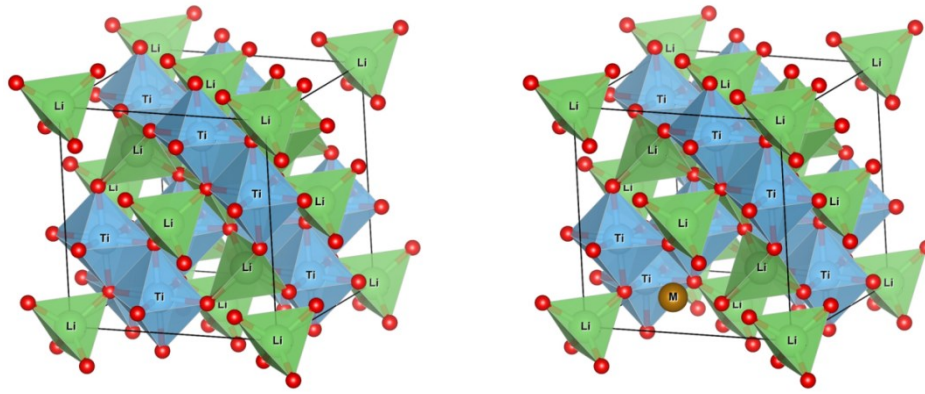


Figure 1. The crystal structures of (a) pristine $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{13}\text{O}_{32}$ and (b) doped $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{M}_1\text{O}_{32}$ [M= Cr, Mn, Fe and Nb].

First, we check the carrier electron and hole doping on the pristine LTO. The carrier one and two electron (hole) doping are not contributed to the electronic structure of pristine LTO. We have observed that the carrier four electrons (holes) doping are contributing to the electronic structures. As inserted the four electron doping, the band gap is decreasing up to 3.12 eV. For the four-hole doping, the band gap is increasing up to 3.90 eV (See Figure 2). From these data we can see that band gaps at 8 eV are relatively close to the other experimental results [35]. We have shown that the lattice parameters are slightly charged on the Table 1, as inserted the carrier electron and hole doping.

The lattice parameters of pristine and metal doped (M=Cr, Mn, Fe and Nb) LTO calculated as 8.475, 8.488, 8.454, 8.432 and 8.514 Å, respectively for structures and good agreements with experimental results (Table 1). Doping Cr^{3+} (0.75 Å) and Nb^{5+} (0.69 Å) results cell volume expansion. Whereas, cell volume shrinks when doping Mn^{4+} (0.67 Å) and Fe^{3+} (0.63 Å) ions due to its ionic radius smaller than Ti^{4+} (0.68Å) [36-38].

Table 1. The predicted lattice parameters and band gaps of pristine LTO and M – doped LTO (M = Cr, Mn, Fe and Nb) spinel.

Structure	Lattice parameter (Å)		Band gap (eV)
	In this work	Ref.	
Carrier doping (DFT +U, U = 8eV, J = 1 eV)			
Pristine LTO	8.695	8.355 [36]	3.54
Four electron doping	9.016	-	3.12
Four hole doping	8.334	-	3.90
Transition metal (M = Cr, Mn, Fe and Nb) doping (DFT)			
Pristine $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{13}\text{O}_{32}$	8.475	8.355 [36]	2.50
$\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{Cr}_1\text{O}_{32}$	8.488	8.354 [37]	2.40
$\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{Mn}_1\text{O}_{32}$	8.454	8.325 [38]	2.49
$\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{Fe}_1\text{O}_{32}$	8.432	-	2.19
$\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{Nb}_1\text{O}_{32}$	8.514	8.363 [36]	2.22

The results of total and partial DOS of pristine $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{13}\text{O}_{32}$ and doped $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{M}_1\text{O}_{32}$ (M= Cr, Mn, Nb and Fe) shown in Fig. 3. Energy of valence bands are set to be zero. Calculated electronic structure of pristine $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{13}\text{O}_{32}$ has band gap energy of 2.50 eV (Table 1) which results from wide gap between empty Ti-3d states and filled O-2p states. According to the Liu *et al* Ti-3d and O-2p states have strong interaction when forms octahedral TiO_6 in which electrons transferred from Ti-3d into O-2p states and fully filled. Thus, the band gap of LTO shows some insulating property which means there are no charge carriers [10]. Thus, doping ions with extra electrons could form charge carrier.

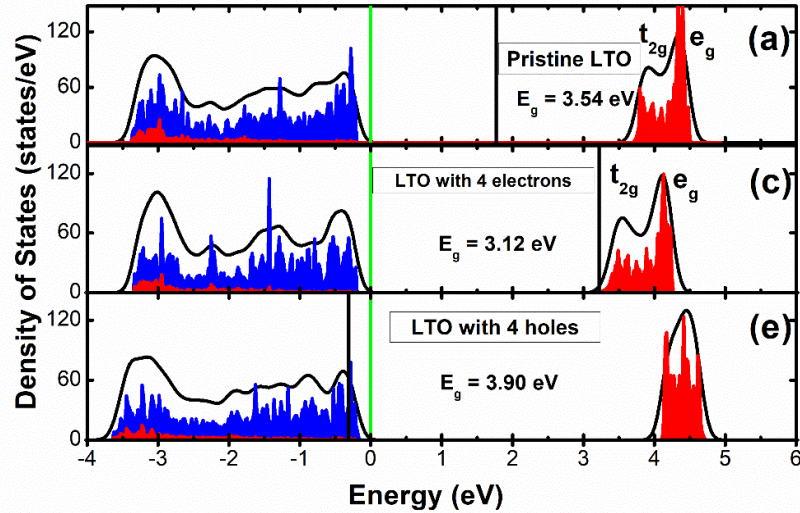


Figure 2. The total and partial DOS of carrier doped LTO spinel. (a) the pristine LTO, (b) the four electron doped LTO, (c) the four hole created LTO. Here the green and black vertical lines correspond to the valence band maximum (VBM) and Fermi level respectively. The blue and red lines correspond to the partial DOS's for O-2p and Ti-3d states respectively.

In the case of doping Cr^{3+} , Fe^{3+} and Mn^{4+} ions new states indicated at the 1.25, 0.25 and 0.87 eV consequently band gaps are tightened as 2.40, 2.19 and 2.49 eV due to the 3d states of doped metals, respectively. The new state indicated above valence band, there is almost no change in the band gap when doping same charged ion like Mn^{4+} into pristine LTO.

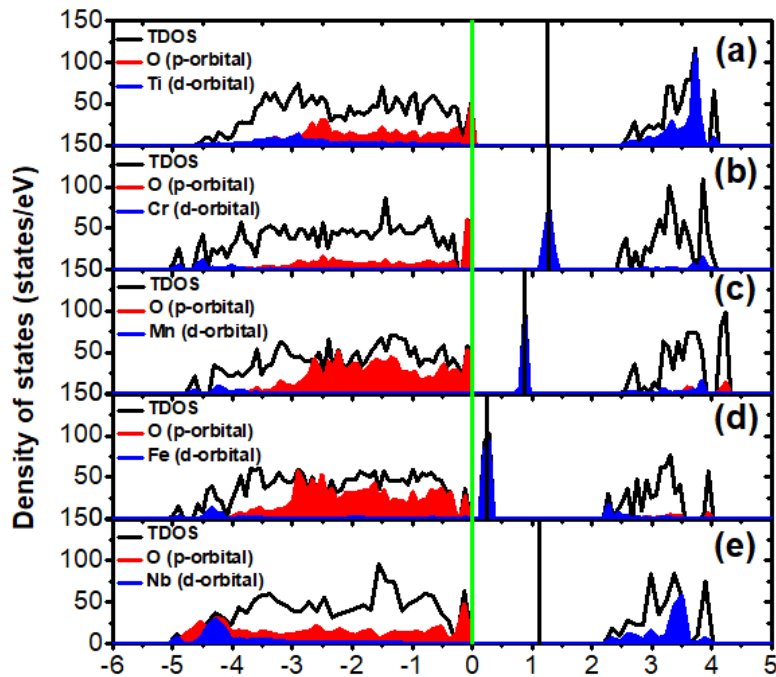


Figure 3. The total and partial DOS of (a) pristine $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{13}\text{O}_{32}$ (a) and (b – e) M - doped $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{12}\text{M}_1\text{O}_{32}$ [M= Cr, Mn, Fe and Nb]. Here the green and black vertical lines correspond to the valence band maximum (VBM) and Fermi level respectively.

However, there was no new state when doping Nb^{5+} because of the fact that Nb 4d and Ti 3d are similar, even though Nb has more electrons than Ti. Thus, doping Nb^{5+} forces to reduce gap effectively up to 2.22 eV compared with 2.50 eV of pristine $\text{Li}_{11}\text{Ti}_{13}\text{O}_{32}$. Doping metal with less electrons (Nb^{5+}) makes electron deficiency as a result it makes electron hole.

4. Conclusion

In conclusion, we have investigated the carrier and transition metal doping effects on the electronic structure in the pristine LTO using the PAW method with the GGA of exchange correlation functional within the framework of DFT. Our calculations are shown that the carrier electron and transition metal (M = Cr, Mn, Fe and Nb) doping are influencing to decrease the band gap of electronic structure in LTO and the degree of oxidation for transition metal (M = Cr, Mn, Fe and Nb) ions is less than that of Ti ion.

Acknowledgments

This work has been done within the framework of the project P2018-3612 supported by the National University of Mongolia. We thanks for performing the calculations on the high performance server computers at the National University of Mongolia..

References

1. R. F. Nelson. "Power requirements for batteries in hybrid electric vehicles," *Journal of Power Sources*, 91(1), 2-26 (2000).
2. J. M. Tarascon, M. Armand. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, 414, 359-367(2001).
3. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, et al. "Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material," *Journal of Electrochemical Society*, 147(4), 1245-1250(2000).
4. Q. Zhang, X. Li. "Recent developments in the doped-Li₄Ti₅O₁₂ anode materials of Lithium-ion batteries for improving the rate capability," *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 6449-6456, (2013).
5. P. C. Tsai, W. D. Hsu, S. K. Lin. "Atomistic structure and *ab initio* electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ defect spinel for Li ion batteries," *Journal of Material Chemistry A*, 2, 1589(2014).
6. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, et al. "Li-ion battery materials: present and future," *Materials Today*, 18 (5), 252-264 (2015).
7. E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, et al. "Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries Chemically Bonded Solid Electrolyte Interface and Nanochannel Formation,"
8. E. Ferg, R. J. Gummov, A. de Kock, et al. "Spinel anodes for Li-ion batteries," *Journal of Electrochemical Society*, 141, L147-149 (1994).
9. A. Deschanvreser, B. Raveau, Z. Sekkal. "Mise en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle Li_{3+x}Ti_{6-x}O₁₂ ($0 \leq x \leq 0.33$)," *Materials Research Bulletin*, 6, 699-704 (1971).
10. D. Liu, C. Ouyang, J. Shui, et al "Theoretical study of cation doping effect on the electronic conductivity of Li₄Ti₅O₁₂," *Solid State Physics (b)*, 243 (8), 1835-1841(2006).
11. T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto. "Zero-Strain Insertion Material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for Rechargeable Lithium Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 1431-1435(1995).
12. S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, et al. "Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ Spinel," *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 857-861(1999).
13. J. F. Colin, V. Godbole, Petr. Novak. "*In situ* neutron diffraction study of Li insertion in Li₄Ti₅O₁₂," *Electrochemistry Communication*, 12(6),804-807(2010).
14. W. W. Lee, J. M. Lee. "Novel synthesis of high performance anode materials for Lithium-ion batteries (LIBs)," *Journal of Material Chemistry A*, 2, 1589 (2014).
15. K. Amine, I. Belharouak, Z. Chen, et al. "Nanostructures anode material for high-power battery system in electrical vehicles," *Advanced Materials*, 22, 3052-3057(2010).

16. L. Kavan, M. Gratzel. "Facile synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (spinel) exhibiting fast Li insertion," *Electrochemical and Solid-State Letters.*, 5(2), A39-A42 (2002).
17. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, et al. "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electride materials for lithium-ion batteries," *Nature*, 407, 496-499 (2000).
18. S. Huang, Z. Wen, J. Zhang, et al. " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composite as electrode materials for lithium-ion battery," *Solid State Ionics*, 177, 851-855(2006).
19. A. Erdas, S. Ozsan, M. O. Guler, et al. "Sol-gel synthesis of Nanocomposite $\text{Cu-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ structures for ultrahigh rate Li-ion batteries," *Acta Physica Polonica A*, 127(4), 1026-1028 (2015).
20. L. Cheng, X. L. Li, H. J. Liu, et al, "Carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation," *Journal of the Electrochemical Society*, 154(7), A692-A697 (2007).
21. Q. Zhang, W. Peng, Z. Wang, et al. "Synthesis and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composite as anode material with enhanced electrochemical performance," *Ionics*, 19, 717-723(2013).
22. Y. Y. Zhang, C. M. Zhang, Y. Lin, et al. "Influence of Sc^{3+} doping in B-site on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion battery," *Journal of Power Sources*, 250, 50-57 (2014).
23. J. Wolfenstine, J. L. Allen. "Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$," *Journal of Power Sources*, 180, 582-585(2008).
24. T. F. Yi, J. Shu, Y. R. Zhu, et al. "High-performance $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) as anode material for secondary lithium-ion battery," *Electrochimica Acta*, 54, 7484-7470(2009).
25. B. B. Tian, H. Xiang, L. Zhang, et al. "Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, 55, 5452-5458(2010).
26. H. Zhao, Y. Li, J. Lin, et al. "Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, 53, 7079-7083(2008).
27. W. Wang, B. Jiang, Z. Wang, et al. "A nanoparticle Mg-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high rate lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, 114, 198-204(2013).
28. W. Kohn, L. J. Sham. "Self-Consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, 140, A1133-1138 (1965).
29. G. Kresse, J. Hafner. "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Physical Review B*, 47, 558-561 (1993).
30. P. Hohenberg, W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, 136, B864-871 (1964).
31. H. J. Monkhorst, J. D. Pack. "Special points for brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, 13, 5188-5192 (1976).
32. L. Sarantuya, G. Sevjiduren, P. Altantsog, N. Tsogbadrakh. "Synthesis, Structure and Electronic Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material for Lithium ion Batteries," *Solid State Phenomena*, 271, 9-17 (2018).
33. Cococcioni M., de Gironcoli S. "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method," *Physical Review B*, 71, 035105(2005).
34. B. Himmetoglu, R.M. Wentzcovich, M. Cococcioni. "First-principles study of electronic and structural properties of CuO ," *Physical Reveiw B*, 84, 115108(2011).
35. H. Ge, H. Tian, H. Song, et al. "Study on the energy band structure and photoelectrochemical performances of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$," *Materials Research Bulletin*, 61, 459-462 (2014).
36. B. Tian, H. Xiang, L. Zhang, et al. "Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material fore Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, 55(19), 5453-5458 (2010).
37. D. Capsoni, M. Bini, V. Massarottu, et al. "Cr and Ni Doping on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: Cation Distribution and Functional Properties," *Journal of Physical Chemistry C*, 113(45), 19664-19671 (2009).
38. V. D. Nithya, R. K. Selvan, K. VEDIAPPAN, et al. "Molten salt synthesis and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.0, 0.05$ and 0.1) as anodes for Li-ion batteries," *Applied Surface Science*, 261, 515-519 (2012).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ZrW_2O_8 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.

С.О Каспарян^{1,2}, В.С Шадрин^{1,2}

¹- Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, Томск, ул. пр.Ленина, 36. e-майл: ks-fff-isopams@mail.ru

²- Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, Россия, г.Томск, ул. Академический пр., 2/4. e-mail: ks-fff-isopams@mail.ru

Аннотация

*Вольфрамат циркония с отрицательным коэффициентом теплового расширения получен методом твердофазной реакции между оксидами ZrO_2 и WO_3 . Методом *in situ* рентгеноструктурного анализа исследованы фазовые превращения вольфрамата циркония в процессе нагрева, которые соответствуют ранее опубликованным данным. Однако при температуре $450^\circ C$ на рентгенограмме формируются пики оксида вольфрама, что может свидетельствовать о начале процесса разложения ZrW_2O_8 .*

Ключевые слова: *Вольфрамат циркония, отрицательный коэффициент теплового расширения, твердофазная реакция, фазовый переход.*

STUDY OF THE PARAMETER OF THE CRYSTAL GRID ZrW_2O_8 DEPENDING ON THE TEMPERATURE.

S.O Kasparyan^{1,2}, V.S Shadrin^{1,2}

¹- Tomsk State University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36. e-майл: ks-fff-isopams@mail.ru

²- Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 634055, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, e-mail: ks-fff-isopams@mail.ru

Annotation

*Zirconium tungstate with a negative coefficient of thermal expansion was obtained by the method of solid-phase reaction between oxides ZrO_2 and WO_3 . The phase transformations of zirconium tungstate during the heating process, which correspond to previously published data, were investigated by *in situ* X-ray diffraction. However, at a temperature of $450^\circ C$, peaks of tungsten oxide are formed on the radiograph, which may indicate the beginning of the decomposition process of ZrW_2O_8 .*

Keywords: *Zirconium tungstate, negative thermal expansion, solid phase reaction, phase transformations.*

Существует класс материалов, сжимающихся при нагревании, то есть имеющих отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР). Сжатие таких материалов небольшое, анизотропное и проявляется в очень узких температурных интервалах. В связи с этим вольфрамат циркония ZrW_2O_8 – перспективный материал, благодаря своему изотропному отрицательному КТР $= -8.610^{-6} C^{-1}[1]$ в широком температурном диапазоне от -273 до $770^\circ C$. Данные характеристики материала, будут позволят создавать элементы для технологий таких как: медицинского назначения, электроники, а также для создания

композиционных материалов, которые будут выдерживать различные перепады температуры, в широком диапазоне. Что позволяет говорить о продолжительной работе и прочности таких изделий. Основным требованием, предъявляемым к таким материалам будет являться эффективная работоспособность в экстремальных условиях, высокая прочность и конструкционная легкость. Данная задача строилась на том что бы более подробно изучить взаимодействия вольфрамата циркония с металлами и керамикой при изменении температуры, так как аномальное тепловое поведение ZrW_2O_8 будет влиять на конечные свойства композитов в основе которых лежит вольфрамата циркония.

Целями настоящей работы являются исследование фазовых превращений и кристаллической решетки вольфрамата циркония от температуры, синтезированного твердофазной реакцией [2] методом *in situ* высокотемпературного рентгенофазового анализа.

Для исследований фазовых превращений ZrW_2O_8 в процессе нагрева были проведены высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования на дифрактометре с излучением $CuK\alpha$, в температурном диапазоне 25–660^oC через каждые 50^oC с выдержкой 15 минут перед измерением, в угловом интервале 2θ 18 – 50^o. Время экспозиции составляло 2 секунды, шаг 0.05^o. Для изучения изменения параметра кристаллической решетки материала рентгенограммы аппроксимировались лоренцианом.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов ZrW_2O_8 в температурном интервале от 25 до 700^oC. Известно, что при нагреве до температуры 200^oC ZrW_2O_8 претерпевает фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, сопровождающийся разориентацией жестких структурных единиц - тетраэдров WO_4 . При температуре 200^oC на рентгенограмме образца ZrW_2O_8 исчезает пик (310), что свидетельствует о фазовом переходе $\alpha-ZrW_2O_8 \rightarrow \beta-ZrW_2O_8$. При температуре выше 500^oC на рентгенограмме формируются пики, соответствующие триклинной модификации оксида вольфрама WO_3 , а интенсивность пиков, соответствующих вольфрамату циркония снижается, что

может свидетельствовать о начале процесса разложения ZrW_2O_8 на составляющие оксиды.

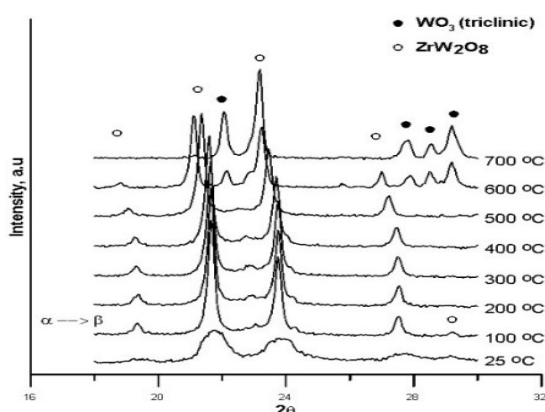


Рисунок 1–Рентгенограммы образцов ZrW_2O_8 в интервале температур 25-700 °С.

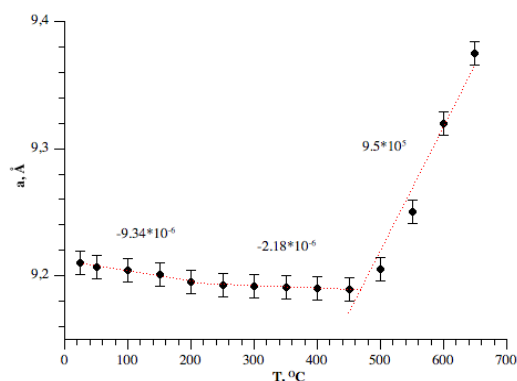


Рисунок 2–Зависимость параметра кубической модификации ZrW_2O_8 от температуры

На рисунке 2 наблюдалось изменение значения коэффициента теплового расширения ZrW_2O_8 . Видно, что с ростом температуры данную зависимость разделили на 3 температурных интервала, каждый из которых соответствовал различному показателю КТР. Первый интервал при температурах от 25 до 200 °С соответствует тепловому сжатию ZrW_2O_8 с отрицательным КТР $-9.34 \cdot 10^{-6}$. При температуре около 200 °С происходит фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, и второй интервал от 200 до 400 °С соответствует тепловому расширению β - ZrW_2O_8 . КТР в этом интервале составляет $-2.18 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, по литературным данным, приводит к уменьшению абсолютного значения КТР ZrW_2O_8 , однако его значение остается отрицательным до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$ [3]. Значительное увеличение КТР на третьем интервале от 400 до 600 °С до $10.6 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ может быть следствием начала процесса разложения вольфрамата циркония на составляющие оксиды ZrO_2 и WO_3 .

Выводы

Полученный образец ZrW_2O_8 сжимается при температуре от 25 °С с отрицательным КТР равным $-9.34 \cdot 10^{-6}$. Исследованный фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$

начинается с температуры равной 200^oC. Расширяется в β фазе до 400^oC при этом остается отрицательный КТР равный $-2.18 \cdot 10^{-6}$. Начало процесса разложения происходит при температуре равной 450^oC.

Литература:

1. Дедова Е.С., Шадрин В.С. Получение и свойства вольфрамата циркония с аномальными тепловыми характеристиками //Известия ТПУ. 2014. Т. 324, № 3. -С. 22-27.
2. Mary T.A, Evans J.S. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈/ //Journal Science. – 1996. – P. 90-92.
3. Yamamura Y, Nakajim N. Calorimetric and x-ray diffraction studies of α-to-β structural phase transitions in HfW₂O₈ and ZrW₂O₈//Journal physical review. – 2001. – P.4.

УДК 539.8, 534.2

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В АМОРФООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ: УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СКЕЙЛИНГОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ

А. В. Мокшин, Б. Н. Галимзянов

Институт физики, Казанский федеральный университет,
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
е-майл: anatolii.mokshin@mail.ru

Аннотация

Кристаллизация переохлажденных жидкостей и аморфных твердых тел начинается, как правило, с процесса кристаллического зародышеобразования (нуклеации), который сопровождается процессом роста кристаллических зародышей. Ключевой особенностью этих процессов является то, что в случае кристаллизации большого количества различных материалов (металлических расплавов, ряда полимеров и др.) они протекают на нанометровых пространственных масштабах. Управление этими процессами дает возможность влиять на ряд физико-механических свойств получаемых кристаллических твердых тел. В настоящей работе показано, что температурные зависимости скоростных характеристик кристаллического зародышеобразования – время нуклеации, скорость роста зародышей – воспроизводятся универсальными скейлинговыми соотношениями. Результаты подтверждаются как экспериментальными данными, так и данными моделирования молекулярной динамики для кристаллизующихся систем различного типа.

Ключевые слова: кристаллизация, кристаллическое зародышеобразование, скорость нуклеации, скорость роста, молекулярная динамика.

CRYSTAL NUCLEATION IN GLASS-FORMING SYSTEMS: UNIVERSAL SCALING RELATIONS

A. V. Mokshin, B. N. Galimzyanov

Institute of Physic, Kazan Federal University, Kremlevskaya str., 18, Kazan 420008, Russia,
e-mail: anatolii.mokshin@mail.ru

Abstract

Crystallization of supercooled liquids and amorphous solids starts, as a rule, with the process of crystal nucleation, which is accompanied by the process of crystal nuclei growth. A key feature of both these processes is that in the case of the crystallization of large number of different materials (metallic melts, polymers, etc.) the processes proceed on a nanometer spatial scale. Controlling these processes makes it possible to drive by some physical and mechanical properties of the resulting crystalline solids. In the present

work, it is shown that the temperature dependences of the rate characteristics of crystal nucleation — the nucleation time, the rate of nuclei growth — are reproduced by universal scaling relations. The obtained results are confirmed by experimental data as well as molecular dynamics simulation data for crystallizing systems of various types.

Keywords: crystallization, crystal nucleation, nucleation rate, growth rate, molecular dynamics simulations.

Наиболее популярным сценарием протекания процесса кристаллизации переохлажденной жидкости является процесс кристаллического зародышеобразования (нуклеации) и последующий рост кристаллических зерен [1]. В зависимости от того, каким образом было изначально достигнуто переохлаждение и при каких условиях происходит последующая кристаллизация переохлажденной жидкости (или аморфного твердого тела), возможно получение материала, структура которого, а, следовательно, и физико-механические свойства могут быть весьма разнообразны. В связи с этим понимание механизмов инициации кристаллизации как фазового перехода представляется весьма необходимым и важным.

Ключевой особенностью кристаллического зародышеобразования является то, что оно происходит, как правило, на нанометровых пространственных масштабах; критический размер кристаллического зародыша при определенных условиях может составлять лишь несколько десятков частиц. Вследствие этого широкие возможности в исследованиях в этой области открываются для методов моделирования молекулярной динамики. Результаты, получаемые с помощью как классического, так и квантово-механического моделирования не только дополняют данные традиционных экспериментов по микроскопии, дифракции, спектроскопии и т.д., но и позволяют выявить совершенно новые закономерности в процессах кристаллического зародышеобразования.

Основной целью настоящей работы являлся расчет температурных зависимостей скоростных характеристик кристаллического зародышеобразования (времени кристаллического зародышеобразования и скорости роста кристаллических зародышей) на основе результатов моделирования молекулярной динамики для таких модельных систем как бинарная леннард-джонсовская жидкость (bLJ) [2] и аморфообразующая многочастичная система Джугутова (Dz) [3], сопоставление с экспериментальными данными и выявление общих закономерностей. Детали моделирования молекулярной динамики модельных систем, процедура получения образцов переохлажденной жидкости, кластерный анализ и методы расчета характеристик кристаллизации представлены в работе [4].

Кристаллизация происходит при температурах ниже температуры плавления T_m , значения которой для разных систем будут являться разными. Кроме того, размер температурной области $(0, T_m]$ зависит от прикладываемого к системе давления. Следуя работе [4], будем фиксировать значения температуры в приведенной температурной шкале \tilde{T} :

$$\tilde{T} = \left(\frac{0.5 - \frac{T_g^2}{T_m^2}}{1 - \frac{T_g}{T_m}} \right) \left[\frac{T}{T_g} \right] + \left(\frac{\frac{T_g}{T_m} - 0.5}{\frac{T_m}{T_g} - 1} \right) \left[\frac{T}{T_g} \right]^2,$$

где T_g - температура стеклования. Определенная таким образом температура задает для произвольной системы температуру стеклования $\tilde{T} = 0.5$ и температуру плавления $\tilde{T}_m = 1$. Для перехода в \tilde{T} -шкалу необходимо знать температуры плавления и стеклования системы.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости времен кристаллической нуклеации в температурной шкале \tilde{T} для различных систем. Отметим, что здесь приводятся как результаты, полученные из моделирования молекулярной динамики кристаллизации модельных систем bLJ и Dz, так и экспериментальные данные. Для выполнения сравнения все значения времен нуклеации масштабируются на время нуклеации при температуре стеклования τ_1^g . Как наглядно видно из результатов, представленных на данном рисунке, время кристаллической нуклеации в приведенной температурной шкале подчиняются универсальному степенному:

$$\frac{\tau_1}{\tau_1^g} = \left(\frac{\tilde{T}_g}{\tilde{T}} \right)^\gamma = \left(\frac{1}{2\tilde{T}} \right)^\gamma.$$

(Напомним, что $\tilde{T} = 0.5$). Здесь показатель степени γ соотносится с так называемым индексом хрупкости системы [2] и является фитинговым параметром.

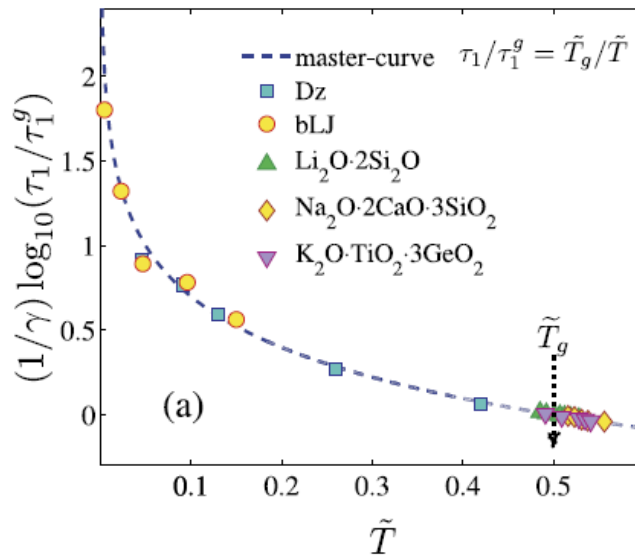


Рис. 2. Универсальная температурная зависимость времени кристаллической нуклеации в переохлажденных жидкостях и стекольных системах.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости скоростей роста кристаллических зародышей $v_R^{(st)}$ в кристаллизующихся переохлажденных жидкостях и стеклах. По аналогии с предыдущим рисунком, здесь результаты моделирования молекулярной динамики для двух

модельных систем bLJ и Dz также сопоставляются с экспериментальными данными. Как видно из рисунка, для температурной области $(0, \tilde{T}_g]$ скорости роста в приведенной температурной шкале также подчиняются универсальной степенной зависимости вида:

$$\frac{v_R^{(st)}}{v_R^{(g)}} = \left(\frac{\tilde{T}_g}{\tilde{T}}\right)^{\chi} = \left(\frac{1}{2\tilde{T}}\right)^{\chi},$$

где $v_R^{(g)}$ - скорость роста кристаллического зародыша в системе при температуре стеклования T_g , показатель степени χ также является фитинговым параметром и соотносится с индексом хрупкости [4]. Примечательной особенностью здесь является наблюдаемое расхождение значений скорости роста от общей универсальной зависимости при температурах $(\tilde{T}_g, \tilde{T}_m]$, которые соответствуют малым и умеренным уровням переохлаждения. Такое поведение объясняется тем, что при данных температурах термодинамические мотивы (межфазная свободная энергия, размер зерна/зародыша, разность химических потенциалов) являются определяющими характер скорости роста как функции температуры [4].

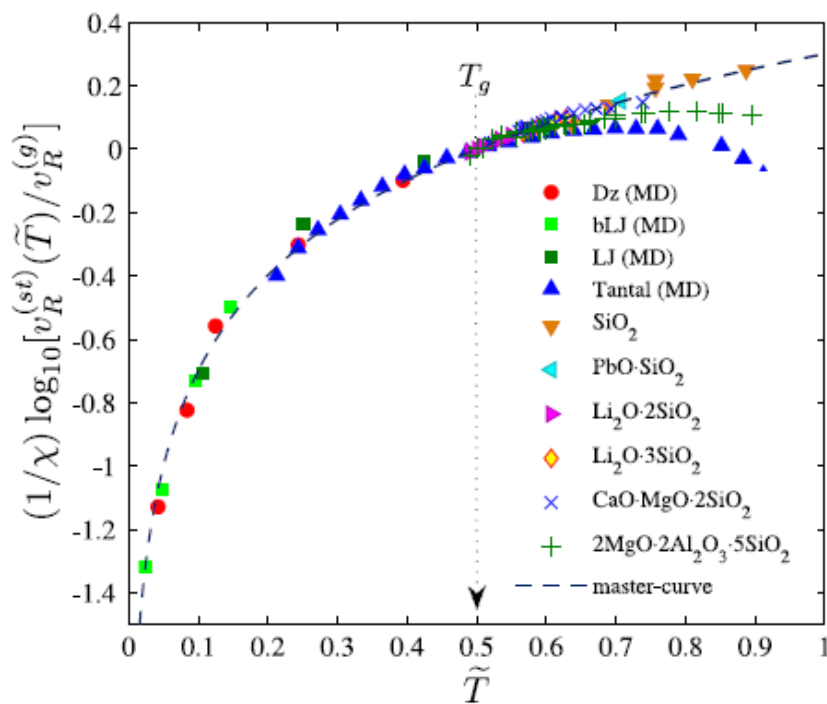


Рисунок 2. Масштабированная скорость роста как функция от приведенной температуры \tilde{T} .

Полученные результаты для модельных Dz и bLJ-систем сравниваются с результатами моделирования для кристаллизующихся однокомпонентной леннард-джонсовской (LJ) системы и тантала, а также с экспериментальными данными для силикатных стекол.

В качестве вывода можно сформулировать следующее. Представленные в работе результаты демонстрируют возможность описания температурных зависимостей скоростных характеристик кристаллического зародышеобразования в кристаллизующихся системах (времени нуклеации, скорости роста) через скейлинговые соотношения: значения времен кристаллической нуклеации и

скоростей роста в приведенной температурной шкале удовлетворяют универсальным степенным зависимостям. Результаты могут служить основанием для развития обобщенной теории кристаллизации, а также для определения критериев, характеризующих аморфообразующие свойства систем.

Работа поддержана РФФИ (проект № 18-02-00407-а).

Литература

1. Kashchiev D., *Nucleation: Basic Theory with Applications* / - Oxford. Butterworth-Heinemann, 2000. – 529 p.
2. Scaling law for crystal nucleation time in glasses / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // *J. Chem. Phys.* 142, 104502 (2015).
3. Formation of a dodecagonal quasicrystalline phase in a simple monatomic liquid / M. Dzugutov // *Phys. Rev. Lett.* 70, 2924-2927 (1993).
4. Kinetics of the Crystalline Nuclei Growth in Glassy Systems / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 19, 11340-11353 (2017).

УДК: 621.382.66.533.924

Особенности формирования наноструктурированных покрытий на основе боридов ванадия на штамповой стали ХВГ мощными электронными пучками в вакууме

А.С. Милонов, Д.Э. Дашеев, Н.Н. Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-майл: terwer81@mail.ru

Аннотация

Исследованы и сопоставлены микроструктуры и микротвердость боридных слоев, сформированных на штамповой стали ХВГ электронно-лучевым борированием в вакууме. Сформированные слои обладают гетерогенной структурой, сочетающей твердые и пластичные компоненты, приводящие к уменьшению хрупкости боридного слоя.

Ключевые слова: *электронный пучок, СВС, термодинамическое моделирование, бориды ванадия, микротвердость, электронно-лучевое борирование, фазообразование.*

FEATURES OF FORMATION NANOSTRUCTURED COATINGS ON THE BASIS OF VANADIUM BORIDES AT DIE STEEL T31507 POWERFUL ELECTRON BEAMS IN A VACUUM

A.S. Milonov, D.E. Dasheev, N.N. Smirnyagina

Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia,
e-mail: terwer81@mail.ru

Abstract

The microstructures and microhardness of boride layers formed on die steel of T31507 by electron-beam boron reduction in vacuum are investigated and compared. Formed layers have a heterogeneous structure, combining solid and plastic components, leading to a decrease in brittleness of the boride layer.

Keywords: *electron beam, SHS, thermodynamic modeling, borides of vanadium, microhardness, electron-beam boriding, phase formation.*

Введение

Долговечность инструмента зависит не только от свойств материала, определяемых технологией изготовления и объемного упрочнения, но и в значительной степени от свойств поверхности. Ее роль в обеспечении эксплуатационных свойств изделий постоянно возрастает [1].

Диффузионное насыщение металлов и сплавов бором достаточно подробно описано в научно-технической литературе. В зависимости от агрегатного состояния исходного борсодержащего вещества различают газофазный, жидкофазный и твердофазный способы борирования. У каждого из этих способов есть свои достоинства и недостатки. К числу общих недостатков следует отнести высокие температурно-временные параметры обработки, т. е. для получения диффузионного слоя достаточной толщины необходимы высокие температуры борирования и длительные выдержки. Образующиеся при борировании диффузионные слои состоят из боридов железа FeB с микротвердостью 20200–21500 МПа и Fe₂B с микротвердостью 14000–15000 МПа. Такая высокая микротвердость обеспечивает борированным изделиям высокую износостойкость, но одновременно повышает хрупкость покрытий [2].

Использование электронного нагрева позволяет снизить хрупкость и повысить пластичность. После электронно-лучевого борирования слои более пластичны, чем после твердофазного. Кроме того, слои после электронно-лучевого борирования имеют гетерогенную структуру, сочетающую твёрдые (хрупкие) и более пластичные структурные составляющие [3].

В статье рассмотрены особенности поверхностного упрочнения стали ХВГ под воздействием мощных электронных пучков, за счет закалки и формирования слоев на основе боридов ванадия (V₃B₄).

Экспериментальная часть

Методика расчетов

Первоначально, термодинамически (программный комплекс TERRA (интерфейсы TERRA и TRIANGLE)) исследовано взаимодействие оксида ванадия с углеродом и бором в равновесных условиях при давлении в диапазоне от 10⁻² до 10⁻⁴ Па, смоделирован в условиях адиабатического расширения процесс высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) боридов ванадия [3, 4].

Было показано, что образование V₃B₄ проходит при температуре 833 К через стадию синтеза карбида ванадия VC. Установлено, что температура начала

образования боридов зависит от давления в системе. Согласно термодинамическим расчетам борид V_3B_4 достаточно термически устойчив. При температурах свыше 1600 К наблюдается ионизация паров $V_3B_4^+$.

Далее, было смоделировано взаимодействие реакционной смеси $V_2O_3:B:C$ с поверхностью углеродистой стали ХВГ для образования композитного покрытия на глубину 5-150 мкм.

Синтез борида V_3B_4 .

Моделирование образования борида V_3B_4 с учетом взаимодействия примесей и металлической основы с реакционной смесью показало, что необходим избыток бора (рис. 1).

Расчеты показали, что максимальный выход борида V_3B_4 достигается при 22 мас % В (рис. 2).

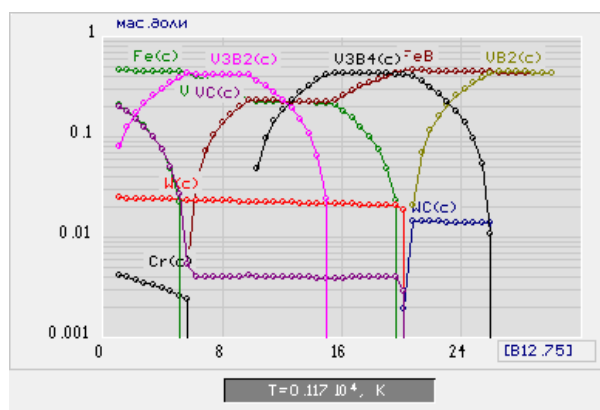


Рис.1. Выход конденсированных фаз при синтезе борида V_3B_4 на стали ХВГ ($T=1173$ К, $P=10^{-3}$ Па).

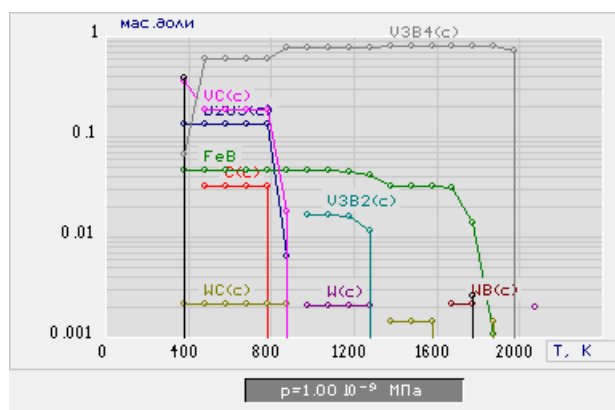


Рис. 2. Максимальный выход борида V_3B_4 ($P=10^{-3}$ Па) при 22 мас.% В.

Анализ термодинамических расчетов позволил определить оптимальные условия взаимодействия реакционной смеси $V_2O_3:B:C$ с поверхностью углеродистой штамповой стали ХВГ для образования композитного покрытия на глубину 5-150 мкм.

СВС и электронно-лучевая наплавка боридов ванадия.

Синтез боридов ванадия осуществляли на поверхности штамповой стали ХВГ.

После обработки электронным пучком стали ХВГ, с нанесенными на них боросодержащих обмазок, на поверхности образуется неоднородные слои,

толщиной 100-300 мкм (рис.3). Сформированные слои имеют указанную толщину практически по всей своей длине. На рис. 3 видно, что в слое присутствуют частицы, которые располагаются внутри слоя. Это позволяет сделать вывод о том, что эти частицы являются боридами легирующих элементов (вольфрама, хрома, марганца и ванадия). Слой прочно удерживается на металлической основе.

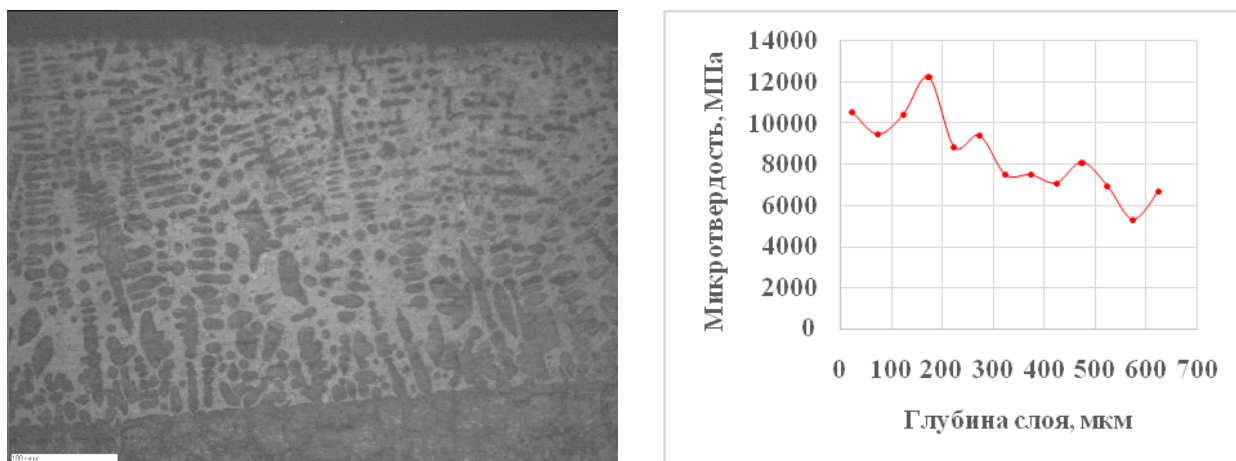


Рис. 3. Структура и микротвердость слоя V_3B_4 на стали ХВГ
на стали ХВГ

При измерении микротвердости слоев боридов ванадия с шагом 30-50 мкм обнаружено неравномерное распределение ее по толщине (Рис. 3). Однако, во всех исследованных образцах наблюдалось закономерное распределение микротвердости в зависимости от толщины слоя. Отдельные очень редкие включения имеют $HV \approx 12000$ МПа и располагаются в приповерхностных зонах слоя. Слои характеризуются наиболее сложной неупорядоченной структурой. Увеличение микротвердости основы до $HV \approx 5000$ МПа объясняется тем что, она прошла закалку в результате воздействия электронным пучком. Более хаотичное распределение микротвердости по толщине у борида V_3B_4 объясняется тем, что данный борид образуется при более низкой температуре, и соответственно в слое находится очень много примесей.

Исследования позволяют сделать вывод об использовании электронно-лучевого борирования для упрочнения режущих инструментов и др., испытывающих разогрев в процессе работы до высоких температур без существенного снижения эксплуатационных свойств.

Список литературы

1. Г.А. Воробьева, Е.Е. Складнова, А.Ф. Леонов Инструментальные материалы: Учебное пособие - СПб.: Политехника, 2005 – 268 с.
2. Бурнышев И.Н., Валиахметова О.М., Мутагарова С.А. К вопросу борирования сталей // Вестник Ижевского государственного технического университета. – 2007. - № 4 - С. 124-127.
3. Smirnyagina N.N., Zyrenzhapov B.B., Milonov A.S. Phase equilibria in the Me-B-C-O (Me = Ti, Zr, and V) systems -Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2006. - V. 80. - № 11. - P. 1855-1859.
4. Trusov B.G. TERRA software package for calculation of plasma chemical processes. Materials of III Intern. Symp. On Theoretical and Applied Plasma Chemistry. Ples. – 2002. – P. 217-218.

Термодинамическое исследование электронно-лучевого борирования углеродистой стали СТ3

Д. Э. Дашеев¹, Н. Н. Смирнягина¹, А. С. Милонов¹

¹ - Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-майл: dasheevdorzho@gmail.com

Аннотация

В данной статье исследуется формирование боридов железа на поверхности углеродистой стали Ст3 под воздействием электронного пучка. Основная цель работы заключается в моделировании синтеза боридов железа из реакционных обмазок. С помощью программного комплекса Terra выполнили термодинамическое моделирование в диапазоне 373 – 1873 К для общего давления в системе в диапазоне 10^5 – 10^{-3} Па. Определены оптимальные условия для синтеза, в частности температуры образования при различных давлениях в камере. Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе боридов, а именно, «оксиды → карбиды → низшие бориды → высшие бориды». Смоделированы термические свойства и характер диссоциации боридов Fe_2B и FeB в зависимости от общего давления в системе. Исследованы прочностные характеристики сформированных боридных слоев.

Ключевые слова: электронный пучок, реакционная обмазка, СВС, термодинамическое моделирование, бориды железа, микроструктура, микротвердость.

THERMODYNAMIC STUDY OF ELECTRON-BEAM BORIDING CARBON STEEL ST3

D. E. Dashev ¹, N. N. Smirnyagina ¹, A. S. Milonov ¹

¹ - Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia,
e-mail: dasheevdorzho@gmail.com

Abstract

This article investigates the formation of iron borides on the surface of carbon steel St3 under the influence of an electron beam. The main idea of the work is to simulate the synthesis of iron borides from reaction daubs on carbon steels. Using the Terra program, we performed thermodynamic modeling in the range 373 - 1873 K for the total system pressure in the range of 10^5 - 10^{-3} Pa. Optimum conditions for synthesis, in particular, the formation temperature at various pressures in the chamber, are determined. A sequence of chemical transformations occurring in the synthesis of borides has been established, namely, "oxides → carbides → lower borides → higher borides". The thermal properties and dissociation character of Fe_2B and FeB borides are modeled as a function of the total pressure in the system. Strength characteristics of the formed boride layers are investigated.

Keywords: electron beam, reaction daubs, SHS, thermodynamic modeling, iron borides, microstructure, microhardness.

Введение

Борированию можно подвергать практически все сплавы на основе железа, но при этом следует учитывать, что химический состав борлирующих компонентов существенно влияет на строение и глубину слоя [1]. Небольшие добавки бора вызывают значительное измельчение зерен, резкое улучшение

прокаливаемости, повышение жаропрочности в результате упрочнения границ зерен боридами. Сопоставление свойств боридов со свойствами карбидов и нитридов показывает, что бориды обладают более высокими показателями твердости, стойкости против окисления при высоких температурах, а также износостойкости [2].

В настоящее время все больший интерес вызывают электронные и плазменные методы как средство модификации структурных фазовых состояний и поверхностных прочностных свойств металлических материалов [3-5]. Одним из вариантов обработки электронным пучком является электронно-лучевое борирование. Для этой технологии характерно использование терморреагирующих порошковых смесей, в которых возможна реализация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6] и процесс жидкофазного спекания с использованием продуктов синтеза. Электронный пучок используется и для инициирования СВС [7,8].

Данная работа направлена на описание электронно-лучевого борирования как метода упрочнения поверхности стали и термодинамическое моделирование процесса формирования слоев боридов железа в условиях вакуума.

Описание термодинамического моделирования

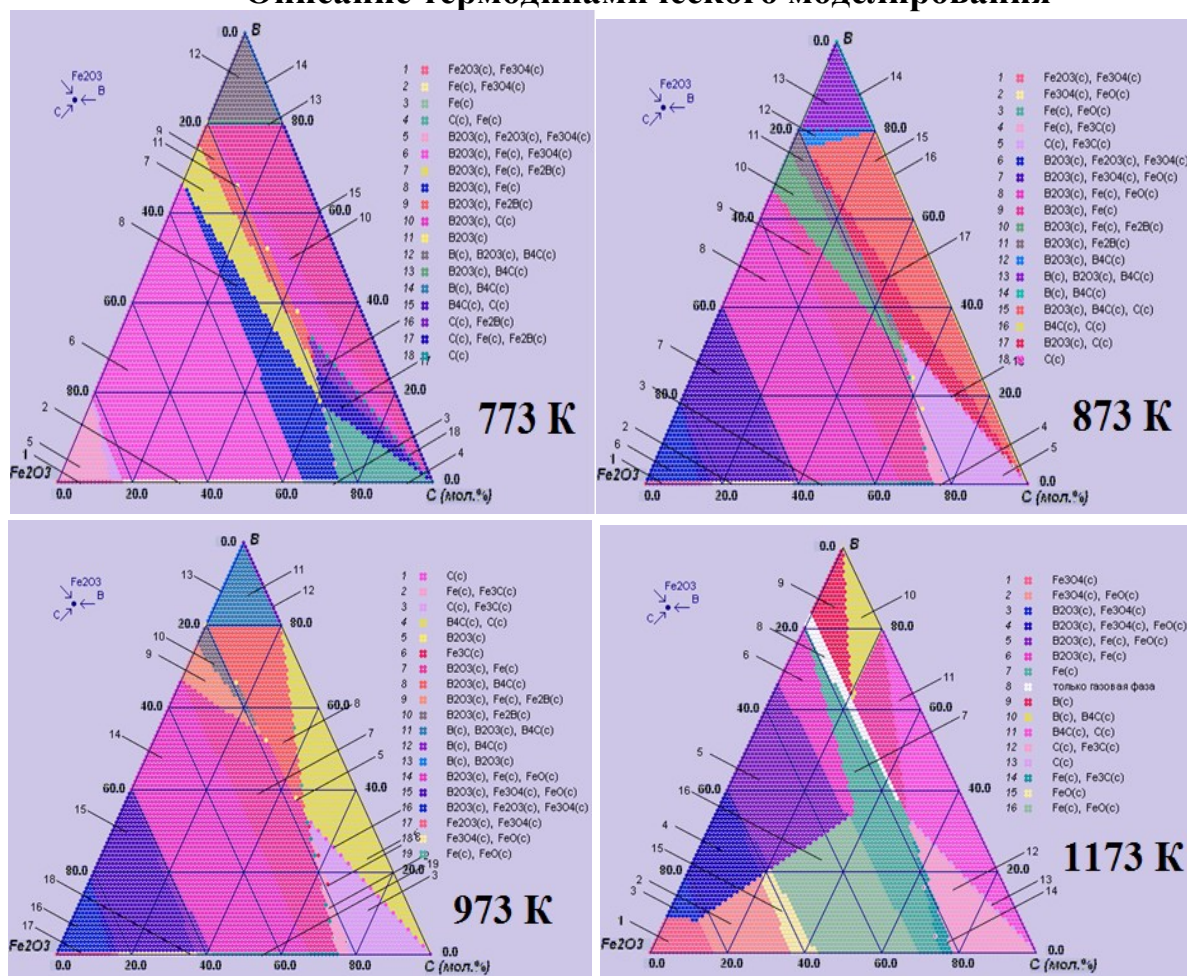


Рис.1. Изотермические разрезы в системе Fe_2O_3 -B-C при давлении 10^{-3} Па

Термодинамическое моделирование в системе Fe-B-C-O₂ выполнено с использованием программного комплекса TERRA [9]. Программа TERRA предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Расчеты проведены в температурном интервале 373 – 1873 К для общего давления в системе в диапазоне 10⁵–10⁻³ Па.

Исследовали возможные взаимодействия с участием Fe, Fe₂O₃, B₂O₃, B, B₄C и C. В расчетах учитывали оксиды Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, B₂O₃, CO, CO₂; карбиды Fe₃C, B₄C и бориды Fe₂B, FeB. Определены поля кристаллизации сосуществующих фаз, а также влияние температуры и давления на их поведение (рис. 1). Исследованы фазовые равновесия в системе Fe₂O₃-B-C.

Установлено, что температура начала образования боридов Fe₂B и FeB зависит от общего давления в системе. Так, при давлении 10⁵ Па взаимодействие Fe₂O₃ с различными борирующими компонентами (B₂O₃, B₄C, B) начинается при температурах 1500-1600 К (Рис.3), а при давлении 10⁻²-10⁻³ Па температура снижается до 800 К (Рис.4).

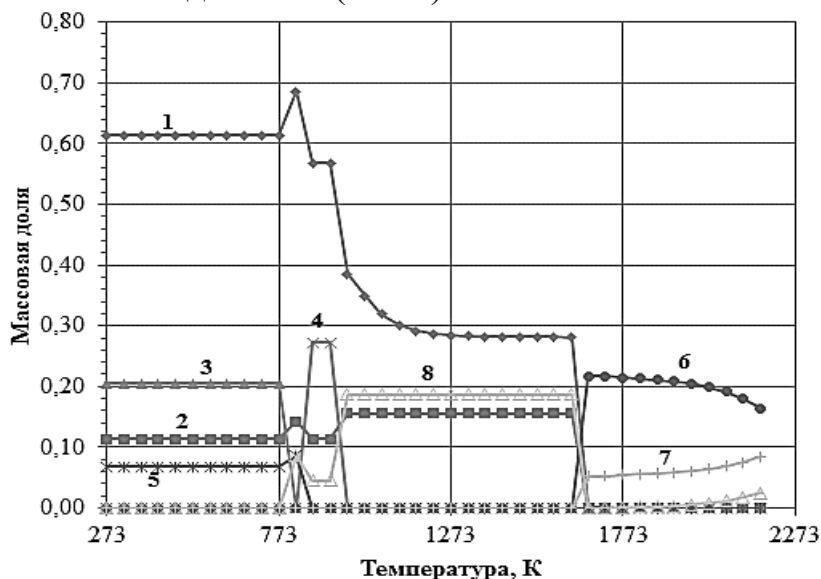


Рис.3. Состав конденсированной фазы в составе Fe₂B (4Fe:2B:6C:3O₂) при давлении 10⁵ Па: 1 - C, 2 - B₂O₃, 3 - Fe, 4 - FeO, 5 - Fe₃O₄, 6 - Fe₂B, 7 - FeB, 8 - Fe₃C

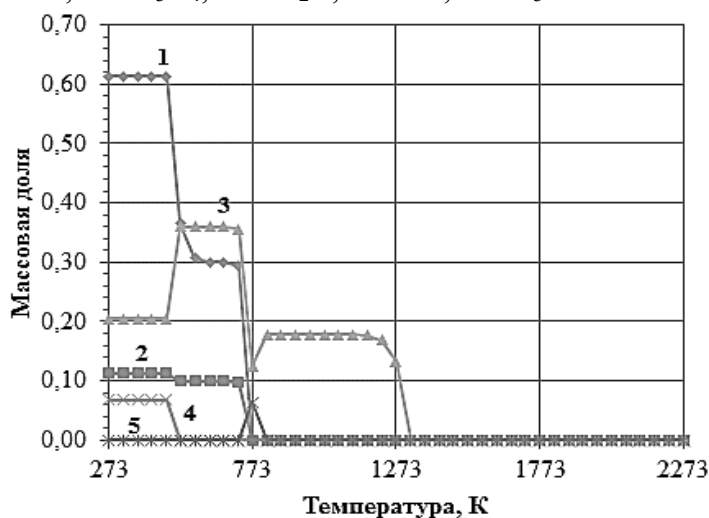


Рис.4. Состав конденсированной фазы в составе Fe_2B ($4\text{Fe}:2\text{B}:6\text{C}:3\text{O}_2$) при давлении 10^{-3} Па: 1 - C, 2 - B_2O_3 , 3 - Fe, 4 - Fe_3O_4 , 5 - Fe_2B

Экспериментальная часть

В эксперименте использовались стальные образцы в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. На поверхность образца наносились реакционные обмазки различных стехиометрических составов $\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{B}:3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3:2\text{B}:3\text{C}$. При воздействии на реакционную обмазку высококонцентрированных потоков энергии (20 КэВ) инициируется процесс СВС, который сопровождается выделением большого тепла. Электронно-лучевую обработку проводили в вакууме не выше 2×10^{-3} Па при мощности электронного пучка $W = 250-450$ Вт в течение 1-3 мин [10]. В результате этой реакции образуются твердые продукты горения, в частности бориды железа.

При давлении 10^{-3} Па, температура образования боридов железа составляет 900 К, что позволяет формировать слой не расплавляя поверхность стали, но при воздействии электронного пучка и выделения большого количества энергии при СВС, образуется тонкий слой (5-7 мкм) расплава на поверхности стали. В данный расплав внедряются твердые частицы боридов и равномерно распределяются по всему объему расплава.

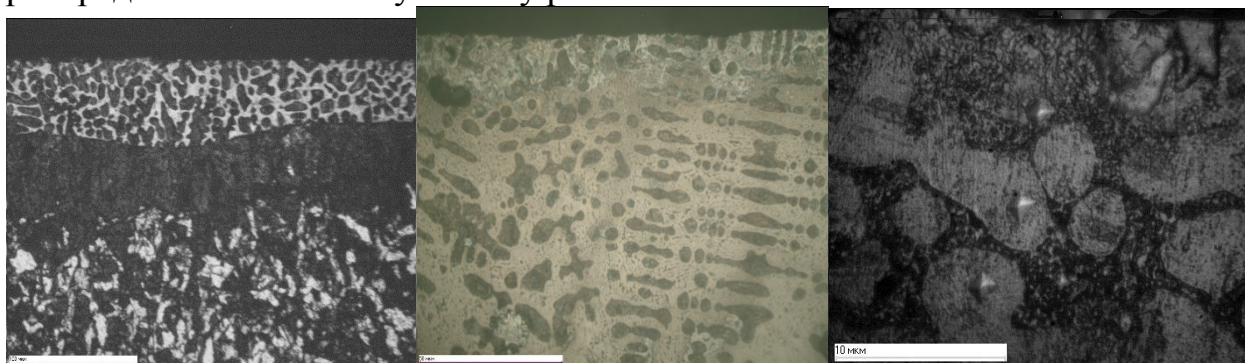


Рисунок 5. Строение боридного слоя $\text{Fe}_2\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$.

После прекращения воздействия электронным пучком начинается процесс кристаллизации, в результате которого формируется дендритоподобная структура слоя. Дендриты растут вдоль отвода тепла перпендикулярно тепловым полям (рис 5).

Сравнительный анализ структуры слоев, полученных различными способами показал, что структура слоя, сформированного из реакционных обмазок стехиометрических составов $\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{B}:3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3:2\text{B}:3\text{C}$ в отличие от насыщающих обмазок из аморфного бора и карбида бора обладает дендритной структурой с округлыми включениями. Слои имеют четкую границу между основой и самим слоем.

Исследование микротвердости полученных слоев показывают, что наибольшей твердостью отличаются бориды FeB , их микротвердость составляет в среднем 1200-1500 МПа. Микротвердость боридов Fe_2B – 1100-1300 МПа. Отдельные частицы, расположенные на поверхности слоя наиболее твердые, микротвердость которых достигает 3000 МПа. Толщина этого

микрослоя составляет порядка 10 мкм (рис 5). Микротвердость измеряли при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса.

Заключение

Представлен метод формирования боридов железа из реакционных обмазок с использованием электронного пучка как инициатора СВС. Проведен анализ тепловых процессов и рассмотрены фазовые равновесия в реакционных смесях, содержащих оксид железа Fe_2O_3 , бор и углерод. Установлены наиболее оптимальные условия формирования боридов железа в вакууме при давлении 10^{-3} Па. Температура образования фаз FeB и Fe_2B К при таком давлении снижается до 800. Также исследованы прочностные характеристики полученных слоев боридов железа, которые констатируют увеличение на порядок микротвердости, износостойкости.

Литература

1. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия. – М.: Машиностроение, 1980, 41 с.
2. Архаров В. И. Теория микролегирования сплавов. – М.: Машиностроение, 1975, 61 с.
3. Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., Rusakov V.S., Turkebaev T.E. Ion-Beam and Ion-Plasma Modification of Materials, Moscow State University. Press. – Moscow, 2005, 640 p.
4. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169. – №11. – С. 1243–1271.
5. Lotkov A.I., et al., Surface nanoengineering, in: I.Z. Lyakhov, S.G. Psakhie (Eds.), Formation of Nonequilibrium States in Surface Layers of Materials by Electron Ion Plasma Technologies. – Publishing House of SB RAS, Novosibirsk, 2008, 276 p.
6. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черноголовка: ИСМАН, 2002, 234 с.
7. Smirnyagina N.N., Zyrenzhapov B.B., Milonov A.S. Phase equilibria in the Me-B-C-O (Me = Ti, Zr, and V) systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – Т. 80. – № 11. – С. 1855-1859.
8. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. Термодинамическое моделирование процесса синтеза боридов переходных металлов в вакууме // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 138. – № 1. – С. 48.
9. Trusov B.G. TERRA software package for calculation of plasma chemical processes. Materials of III Intern. Symp. On Theoretical and Applied Plasma Chemistry. Ples. – 2002. – P. 217-218.
10. Dashev D. E., Smirnyagina N.N. Boriding of carbon steels by the electron beam treatment in vacuum // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V. 652. 012002.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ СУСПЕНЗИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

**Д. Н. Макарова, Т. С. Дембелова, Б. Б. Бадмаев, Е. Д. Вершинина,
Б. Б. Дамдинов**

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-майл: dagzama@mail.ru

Аннотация

В работе представлены результаты исследования вязкостных свойств коллоидных суспензий наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости акустическим резонансным методом при частоте сдвиговых колебаний 73.2 кГц. В качестве резонатора использован пьезокварцевый кристалл в виде прямоугольного бруска X-18.5° среза. Коллоидные суспензии наночастиц получены ультразвуковым методом. Экспериментально получены значения комплексного модуля сдвига, тангенса угла механических потерь, эффективной вязкости исследованных суспензий разной концентрации.

Ключевые слова: акустический резонансный метод, жидкость, эффективная вязкость, реология, суспензия, тангенс угла механических потерь.

RESEARCH OF VISCOSITY OF SILICA DIOXIDE SUSPENSIONS

**D. N. Makarova, T. S. Dembelova, B. B. Badmaev, E. D. Vershinina,
B. B. Damdinov**

Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Russia,
Ulan-Ude, Sakhyanovoy str., 6, e-mail: dagzama@mail.ru

Abstract

The paper presents the results of a study of the viscosity properties of colloidal suspensions of silica nanoparticles in polyethylsiloxane liquid using an acoustic resonance method at the frequency of shear oscillations of 73.2 kHz. A piezoelectric crystal of X-18.5° cut is used as a resonator. Colloidal suspensions of nanoparticles are prepared by ultrasonic method. Values of the complex shear modulus, mechanical loss tangent and effective viscosity of studied suspensions of different concentrations are experimentally obtained.

Keywords: the acoustic resonance method, liquid, effective viscosity, rheology, suspension, tangent of mechanical loss angle.

В работе использован акустический резонансный метод, адаптированный для вязкоупругих свойств коллоидных суспензий и эмульсий наночастиц. Метод заключается в следующем: пьезокварцевый кристалл в виде прямоугольного бруска с основной резонансной частотой 73.2 кГц совершает тангенциальные колебания. Накладка с прослойкой жидкости находится на одном конце пьезокварца. При этом в жидкости устанавливаются стоячие сдвиговые волны. В экспериментах применяется пьезокварц X-18.5° среза, у которого коэффициент Пуассона на рабочей грани равен нулю.

Из теории акустического резонансного метода [1,2] для определения комплексного модуля сдвига G^* и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\theta$ следуют выражения:

$$G' = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f' H}{S}, \quad G'' = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f'' H}{S} \quad (1)$$

$$\text{tg}\theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'} \quad (2)$$

где M – масса пьезокварца; f_0 – резонансная частота, $\Delta f'$ – действительный сдвиг частоты, $\Delta f''$ – мнимый сдвиг частоты, H – толщина жидкой прослойки, S – площадь основания накладки. Из этих выражений следует, что при наличии сдвиговой упругости сдвиги частот пропорциональны обратной величине толщины жидкой прослойки.

В данной работе исследованы низкочастотные вязкоупругие свойства коллоидных суспензий диоксида кремния SiO_2 в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2. В работе использованы наночастицы диоксида кремния, полученные методом газофазного синтеза [3]. Коллоидные суспензии наночастиц получены с использованием ультразвукового прибора Sonoswiss модели SW 1 Н.

На рис.1 и 2 показаны зависимости действительного (1) и мнимого (2) сдвигов частот от обратной толщины жидкой прослойки для коллоидных суспензий $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$ с размером наночастиц 50 нм и 100 нм, с концентрацией 0.5% и 1.25% соответственно.

Линейность этих зависимостей свидетельствует о наличии объемного модуля сдвига у исследованных суспензий. Так для суспензии $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$ с концентрацией 0.5 масс.% и размерами наночастиц 50 нм по формулам (1) и (2) получены значения действительного модуля сдвига $G'=1.08 \cdot 10^5$ Па, тангенса угла механических потерь $\text{tg}\theta=0.1$.

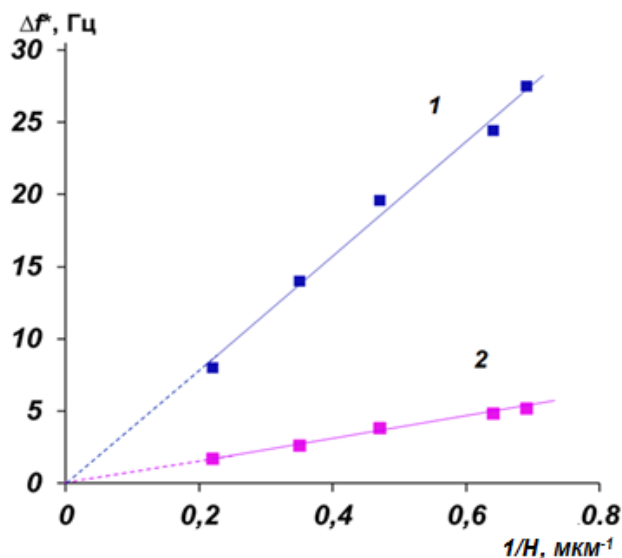


Рис.1. Зависимость действительного (1) и мнимого(2) сдвигов частот от обратной толщины прослойки для суспензии SiO₂/ПЭС-2 (0,5%) с размером наночастиц 50 нм.

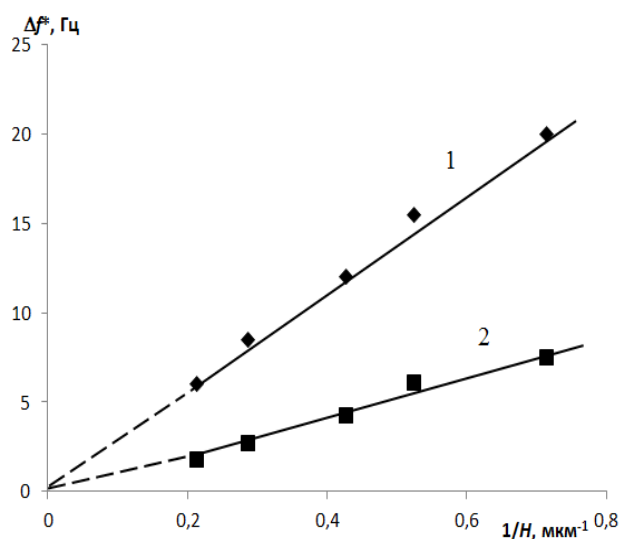


Рис. 2. Зависимость действительного (1) и мнимого (2) сдвигов частот от обратной толщины прослойки для суспензии SiO₂/ПЭС-2 (1.25%) с размером наночастиц 100 нм.

В таблице 1 даны результаты полученных значений действительного модуля сдвига, тангенса угла механических потерь для суспензий диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 для разных концентраций с размерами наночастиц 100 нм. Из таблицы видно, что с увеличением концентрации модуль упругости суспензий уменьшается.

Таблица 1

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$c, \text{масс.}\%$	$G' \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	$\text{tg}\theta$	$\eta_{\text{эф}}, \text{Па}\cdot\text{с}$
ПЭС-2	24	-	4.81	0.63	2.32
Суспензии SiO ₂ /ПЭС-2	23	0.5	1.08	0.1	2.373
	23	1.0	0.85	0.59	0.422
	23	1.25	0.25	0.37	0.167

Ротационным методом на модульном реометре Anton Paar MCR 52 измерена вязкость полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 с применением измерительной системы конус – плоскость с зазором 0,1 мм. Использование такой системы обеспечивает одинаковые деформации всех элементов среды в процессе измерений. Диаметр конуса составлял 50 мм, угол между образующей конуса и плоскостью измерений – 1°. Реометр имеет систему термостабилизации с точностью до 0,01 °С. Измерения проводились при температуре 23°С. Получена линейная зависимость напряжения сдвига σ от скорости сдвиговой деформации $\dot{\gamma}$, соответствующая формуле Ньютона. Коэффициент вязкости ПЭС-2 равен $\eta=9,85 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Интересный результат дает расчет эффективной вязкости полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 при частоте 73.2 кГц по реологической модели Максвелла по формуле:

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{G'(1 + \text{tg}^2 \theta)}{\omega \text{tg}\theta}. \quad (3)$$

Полученное значение $\eta_{\text{эф}} = 2.32 \text{ Па}\cdot\text{с}$ намного превышает ньютоновскую вязкость ПЭС-2. В работе [4,5] показано, что эффективная вязкость полимерной жидкости может иметь аномально высокое значение при малых углах сдвиговой деформации, когда жидкость сохраняет равновесную надмолекулярную структуру, обусловленную образованием межмолекулярных связей. С увеличением деформации сдвига эта равновесная структура разрушается, и эффективная вязкость падает до значения ньютоновской вязкости.

В последнем столбце таблицы 1 приведены расчетные значения эффективной вязкости по формуле (3) для образцов суспензий SiO₂/ПЭС-2. Можно заметить, что при малой концентрации 0.5 масс.% рассчитанная эффективная вязкость суспензии равна 2.37 Па·с, что практически совпадает со значением эффективной вязкости базовой жидкости ПЭС-2. Из таблицы видно, что при увеличении концентрации дисперсной фазы до 1.25 масс.% происходит уменьшение эффективной вязкости. Вероятно, с ростом концентрации наночастиц диоксида кремния, имеющих сферическую форму, происходит проскальзывание слоев жидкости в поле сдвиговых деформаций.

Таким образом, суспензии наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости представляют собой сложную структурно-неоднородную вязкоупругую среду. С увеличением концентрации наночастиц до 1.25 масс.% эффективная вязкость суспензий при частоте сдвиговых колебаний 73.2 кГц уменьшается.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ СО РАН и частично поддержана грантами РФФИ, проекты № 18-48-030020 р_а, № 18-02-00523 а.

Литература

1. Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. Измерение сдвиговой упругости жидкостей и их граничных слоев резонансным методом // ЖЭТФ Т.51, вып.4 (10), 969-981 (1966).
2. Бадмаев Б. Б., Дембелова Т. С., Дамдинов Б. Б. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей – Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. – 190 с..
3. Патент 2067077 Российская Федерация, МПК С01В33/18
4. Бадмаев Б.Б., Макарова Д.Н., Сандитов Д.С., Дамдинов Б.Б. Дембелова Т.С. Низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях // Известия высших учебных заведений. Физика 57(6) 34-39 (2014).
5. Дембелова Т.С., Цыренжапова А.Б., Макарова Д.Н., Дамдинов Б.Б., Бадмаев Б.Б. Акустическое исследование сдвиговых вязкоупругих свойств коллоидных суспензий наночастиц // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та 5, 145301 (2014).
6. Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б., Макарова Д.Н., Цыренжапова А.Б., Цыремжитова А.А. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей и их смесей. Вестник ВСГУТ 3, 38-41 (2011).

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СДВИГОВЫЕ ВОЛНЫ В СУСПЕНЗИЯХ НАНОЧАСТИЦ

**Б. Б. Бадмаев, Т. С. Дембелова, Д. Н. Макарова, С. А. Бальжинов,
Е.Д.Вершинина**

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул.
Сахьяновой, 6, e-майл: lmf@ipms.bsnet.ru

Аннотация

На ультразвуковом интерферометре измерена длина низкочастотной (10^5 Гц) сдвиговой волны в коллоидной суспензии наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2. Определен тангенс угла механических потерь. По этим параметрам рассчитан модуль сдвиговой упругости исследованной коллоидной суспензии.

Ключевые слова: пьезокварц, коллоидная суспензия, сдвиговая волна, модуль упругости, тангенс угла потерь.

LOW-FREQUENCY SHEAR WAVES IN SUSPENSIONS OF NANOPARTICLES

**B. B. Badmaev, T. S. Dembelova, D. N. Makarova, S. A. Balzhinov,
Ye.D.Vershinina**

Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Sakhyanovoy str., 6, Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: lmf@ipms.bsnet.ru

Abstract

A length of the low-frequency (10^5 Hz) shear wave in a colloidal suspension of silicon dioxide nanoparticles in polyethylsiloxane liquid PES-2 are measured on an ultrasonic interferometer. A tangent of the angle of mechanical losses is determined. The shear modulus of the studied colloidal suspension was calculated using these parameters.

Keywords: piezoquartz, colloidal suspension, shear wave, modulus of elasticity, loss tangent.

Наносуспензия – дисперсная двухфазная система, состоящая из дисперсионной среды и дисперсной фазы. Наносуспензия обладает особыми структурно-механическими свойствами, такими как упругость, вязкость, прочность и пластичность, которые проявляются при сдвиговой деформации. Структура и реологические свойства наносуспензии в основном определяются взаимодействием частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды и между собой.

В данной работе акустическим резонансным методом с применением пьезокварцевого резонатора исследован низкочастотный (10^5 Гц) комплексный модуль сдвига коллоидной суспензии наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2.

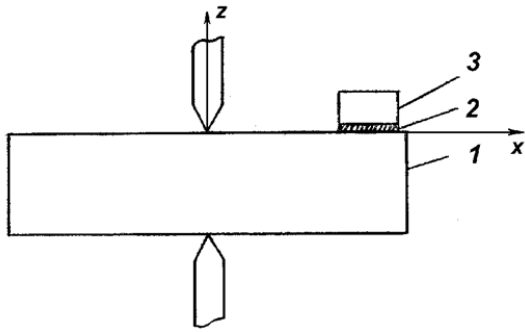


Рис. 1. Пьезокварц с добавочной связью: 1 – пьезокварц, 2 – прослойка жидкости, 3 – накладка

Суть акустического резонансного метода заключается в следующем. Горизонтальная поверхность пьезокварцевого кристалла X-18,5° среза в виде прямоугольного бруска с

размерами 34,9x12x6 мм³, массой 6,82 г контактирует с прослойкой жидкости, накрытой твердой накладкой. [1-3]

Накладка расположена на одном конце пьезокварца рис. 1. При колебаниях пьезокварца на резонансной частоте 73,2 кГц прослойка жидкости испытывает динамические деформации сдвига и в ней должна установиться стоячая сдвиговая волна. В зависимости от толщины жидкой прослойки происходит изменение резонансной частоты пьезокварца и ширины резонансной кривой. Выражение для комплексного сдвига резонансной частоты Δf^* имеет вид [1-3]:

$$\Delta f^* = \frac{Sk^*G^*}{4\pi^2Mf_0} \cdot \frac{1 + \cos(2k^*H - \varphi^*)}{\sin(2k^*H - \varphi^*)}, \quad (1)$$

где S – площадь основания накладки, $k^* = \beta - i\alpha$ – его комплексное волновое число, $G^* = G' + iG''$ – комплексный модуль сдвига жидкости, H – толщина жидкой прослойки между пьезокварцем и накладкой, φ^* – комплексный сдвиг фазы, который происходит при отражении вязкоупругой волны от границы жидкость – накладка, M – масса пьезокварца, f_0 – его резонансная частота.

При разделении Δf^* , учитывая, что $\varphi^* = 0$, для действительного $\Delta f'$ и мнимого $\Delta f''$ сдвигов частот получены следующие выражения [1-3]:

$$\Delta f' = \frac{S}{4\pi^2Mf_0} \cdot \frac{(G'\beta + G''\alpha) \sin 2\beta H + (G'\alpha - G''\beta) \operatorname{sh} 2\alpha H}{\operatorname{ch} 2\alpha H - \cos 2\beta H}, \quad (2)$$

$$\Delta f'' = \frac{S}{4\pi^2Mf_0} \cdot \frac{(G''\beta - G'\alpha) \sin 2\beta H + (G''\alpha + G'\beta) \operatorname{sh} 2\alpha H}{\operatorname{ch} 2\alpha H - \cos 2\beta H}. \quad (3)$$

Из этих выражений видно, что сдвиги частот дают затухающие осцилляции с увеличением толщины жидкой прослойки. По максимуму затухания, который наблюдается при противофазе прямой и обратной волны, можно определить длину сдвиговой волны λ . Первый максимум затухания будет наблюдаться при толщине жидкой прослойки равной $\lambda/2$. Из выражения (3) используя соотношение $(k^*)^2 = \frac{\omega^2 \rho}{G^*}$ можно получить расчетную формулу для действительного модуля сдвига в виде:

$$G' = \lambda^2 f_0^2 \cos \theta \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad (4)$$

где θ - угол механических потерь, ρ - плотность исследуемой жидкости. Отношением расстояния ΔH между первым минимумом и максимумом действительного сдвига частоты к длине сдвиговой волны λ определяется значение $\text{tg} \theta$. [2, 3, 6]

Таким образом по измерению длины сдвиговой волны в толстом слое жидкости можно определить G' и $\text{tg} \theta$.

Из анализа выражений (2) и (3) следует и другой способ определения G^* . В случае, если толщина жидкой прослойки H много меньше длины сдвиговой волны λ , т.е. $H \ll \lambda$, выражения (2) и (3) предельно упрощаются и для действительного G' и мнимого G'' модуля упругости, а также для $\text{tg} \theta$ получаются следующие расчетные формулы:

$$G' = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f' H}{S}, \quad G'' = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f'' H}{S}, \quad (5)$$

$$\text{tg} \theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}. \quad (6)$$

Из этих формул видно, что комплексный сдвиг резонансной частоты пропорционален обратной величине толщины жидкой прослойки. Таким образом, в данном способе измерения G^* достаточно измерить толщину жидкой прослойки H методом интерференции света, а также положительный сдвиг резонансной частоты $\Delta f'$ и мнимый сдвиг $\Delta f''$ по уширению резонансной кривой. В работе [7] этим способом был измерен комплексный модуль сдвига

коллоидной суспензии наночастиц диоксида кремния SiO_2 в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2. Были получены линейные зависимости сдвигов частот от обратной толщины жидкой прослойки. По формулам (5) и (6) рассчитаны значения модуля сдвига и тангенса угла механических потерь. Исследованы зависимости этих параметров от размеров нановключений и их концентрации. Так, для 0,5 % по массовой доле суспензии с размерами 50 нм получены значения модуля упругости $G' = 0,17 \cdot 10^5$ Па и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\theta = 0,18$.

В данной работе измерены модуль сдвиговой упругости G' и $\text{tg}\theta$ для этой же суспензии по распространению сдвиговой волны в толстом слое жидкости. Устойчивая наносуспензия $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$ получалась следующим образом. После внедрения наночастиц диоксида кремния в базовую жидкость, образовавшаяся дисперсная система подвергалась тщательному диспергированию воздействием ультразвука. Это позволило предельно разрушить агломераты наночастиц и получить их равномерное распределение в объеме дисперсной среды. При измерении комплексного модуля сдвига наносуспензии при малых толщинах жидкой прослойки, когда $H \ll \lambda$ накладка с прослойкой жидкости свободно расположена на одном конце пьезокварца. Толщина жидкой прослойки изменялась путем вытеснения жидкости из под накладки. А при измерении G' по распространению сдвиговой волны накладка была закреплена жестко и механическими приспособлениями перемещалась по вертикали, чем и регулировалась толщина жидкой прослойки в широких пределах. Таким образом в работе реализован ультразвуковой интерферометр для низкочастотных сдвиговых волн, подробно описанный в работах [2, 3, 6].

На рис. 2 показаны экспериментальные и теоретические зависимости действительного $\Delta f'$ и мнимого $\Delta f''$ сдвигов частоты в зависимости от толщины жидкой прослойки $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$. Кривая 1 относится к действительному сдвигу частоты, а кривая 2 – к мнимому. Как видно из рисунка наблюдается затухающая осцилляция сдвигов частоты. По максимумам затухания (кривая 2) можно определить длину сдвиговой волны в

данной наносuspензии, и она равна 55 мкм. По отношению $\Delta H/\lambda$ определено значение тангенса угла механических потерь $\text{tg}\theta = 0,18$. По формуле (4) рассчитано значение модуля сдвига и он равен $G' = 0,15 \cdot 10^5$ Па. Результаты измерения G' , полученные двумя способами акустического резонансного метода, вполне согласуются между собой.

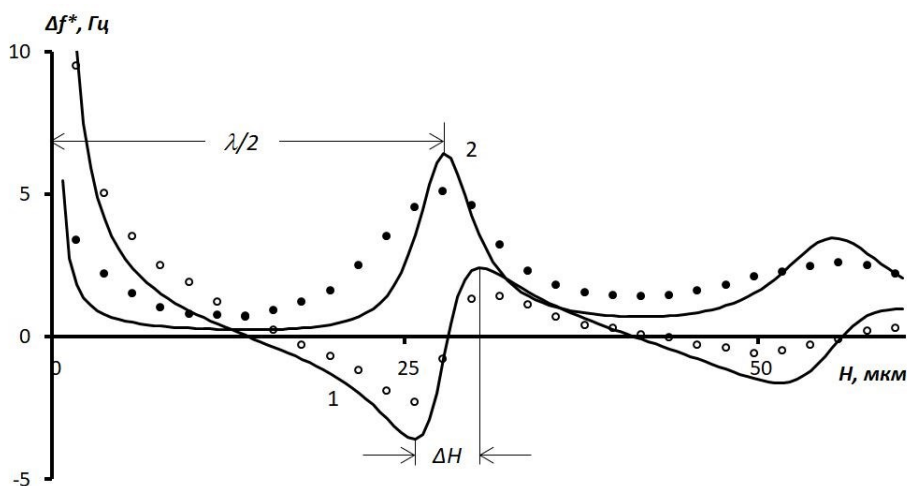


Рис.2. Зависимости теоретических (сплошные линии) и экспериментальных (точки) сдвигов частот от толщины жидкой прослойки для $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$: 1 – действительный, 2 – мнимый сдвиги частот.

Таким образом акустическим резонансным методом экспериментально обнаружено распространение низкочастотной (10^5 Гц) сдвиговой волны в коллоидной суспензии $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$, по параметрам которых рассчитано значение модуля сдвиговой упругости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ СО РАН и частично поддержана грантом РФФИ, проект № 18-48-030020 р_а.

Литература

1. Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Булгадаев А. В. О сдвиговой упругости граничных слоев жидкостей // Докл. АН СССР 160(4), 799 – 803 (1965).
2. Базарон У. Б. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. – 165 с.
3. Бадмаев Б. Б., Дембелова Т. С., Дамдинов Б. Б. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013 – 190 с.
4. Бадмаев Б. Б., Бальжинов С.А., Дамдинов Б. Б., Дембелова Т. С. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей // Акустический журнал 56(5), 602–605 (2010).
5. Бадмаев Б. Б., Бальжинов С. А., Очирова Е. Р. Экспериментальное исследование вязкоупругих свойств жидкостей с использованием резонаторов // Акустический журнал 47(6), 853–855 (2001).

6. Бадмаев Б. Б., Будаев О. Р., Дембелова Т. С. Распространение сдвиговых волн в полимерных жидкостях // Акустический журнал 45(5), 610–614 (1999).
7. Дембелова Т. С., Цыренжапова А. Б., Макарова Д. Н., Дамдинов Б. Б., Бадмаев Б. Б. Акустическое исследование сдвиговых вязкоупругих свойств коллоидных суспензий наночастиц. // Ученые записки физического факультета Московского университета 5, 145301 (2014).

УДК 534.28 + 532.62

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ВРЕМЕНИ ЗАДЕРЖКИ РЭЛЕЕВСКИХ ВОЛН В СИСТЕМЕ «АДСОРБИРОВАННАЯ ВОДА – НИОБАТА ЛИТИЯ»

И.Г. Симаков, Ч.Ж. Гулгенов, С.Б. Базарова

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-майл: chingisbarga@gmail.com

Аннотация

Рассмотрено изменение скорости поверхностных акустических волн в слоистой системе «адсорбированная вода – ниобат лития» при вариации температуры адсорбирующей поверхности и влажности газовой среды. Исследована зависимость температурного коэффициента времени задержки акустоэлектронного устройства от степени влажности газовой среды.

Ключевые слова: *поверхностные акустические волны, температурный коэффициент времени задержки, адсорбционный слой.*

THE TEMPERATURE COEFFICIENT OF DELAY-TIME OF THE RAYLEIGH WAVE IN SYSTEM "ADSORBED WATER - LITHIUM NIOBATE"

I.G. Simakov, Ch.Zh. Gulgenov, S.B. Bazarova,

Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia,
e-mail: chingisbarga@gmail.com

Abstract

Change of velocity of surface acoustic waves in layered system « the adsorbed water – lithium niobate» is viewed at a variation of temperature of adsorbing surface and humidity of gas medium. Dependence of a temperature coefficient delay acoustoelectronic devices from a degree of humidity of gas medium is explored.

Keywords: *surface acoustic wave, temperature coefficient delay, adsorption layer.*

Акустоэлектронные устройства получили широкое практическое применение в современных системах обработки радиосигналов. Основным элементом большинства акустоэлектронных устройств является линия задержки, представляющая собой пьезоэлектрическую подложку, по которой распространяются поверхностные акустические волны рэлеевского типа (ПАВ). На полированной поверхности пьезоэлектрической подложки – звукопровода формируют два (или более) ПАВ-преобразователя [1]. Электронные системы обработки сигналов, элементами которых являются акустоэлектронные устройства, часто работают в условиях дестабилизирующего воздействия

окружающей газовой среды. На параметры акустоэлектронных устройств оказывают влияние влажность и температура внешней среды.

Под влиянием влажной газовой среды на рабочей поверхности звукопровода акустоэлектронного устройства в результате адсорбции образуется тонкий слой воды. Наличие жидкого слоя на поверхности звукопровода приводит к изменению условий распространения ПАВ и, как следствие, к изменению параметров сигнала на выходе акустоэлектронного устройства.

Толщина адсорбционного слоя зависит от температуры и степени влажности парогазовой среды. Совместное влияние температуры и влажности газовой среды вносит изменения в условия распространения поверхностных волн. Это проявляется в изменении затухания и скорости поверхностной волны. Кроме того, изменяются линейные размеры звукопровода. Настоящая работа посвящена исследованию комплексного влияния температуры и влажности окружающей газовой среды на температурный коэффициент времени задержки рэлеевских волн.

Изменение скорости ПАВ и линейных размеров звукопровода в целом выражается в изменении такой важной характеристики, как температурный коэффициент времени задержки (ТКЗ) $\zeta = \tau^{-1} \partial \tau / \partial T$, который при отсутствии адсорбционного слоя воды имеет следующий вид:

$$\zeta = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \alpha - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}, \quad (1)$$

где τ – время задержки ПАВ, L – длина звукопровода, V – скорость ПАВ. ТКЗ включает в себя температурный коэффициент изменения скорости поверхностной волны $\partial V / (V \partial T)$ и температурный коэффициент линейного расширения α [2].

Исходя из определения ТКЗ, для исследования его зависимости от степени влажности парогазовой среды достаточно определить изменение времени задержки акустического сигнала при вариациях температуры подложки – звукопровода.

В результате адсорбции на поверхности подложки образуется тонкий слой воды, который оказывает влияние на распространение поверхностных акустических волн. Это влияние проявляется в уменьшении скорости ПАВ, следовательно, в изменении времени задержки. Толщина адсорбционного слоя увеличивается с уменьшением температуры и при равенстве температур дистиллированной воды и подложки на поверхности последней начинается конденсация. Одновременно с уменьшением температуры увеличивается скорость ПАВ в материале подложки, и уменьшаются линейные размеры звукопровода. Комплекс этих взаимосвязанных, зависимых от температуры параметров приводит к тому, что характер изменения скорости ПАВ и времени задержки существенно усложняется.

Для регистрации изменения скорости ПАВ был использован метод, основанный на интерференции уравновешенных противофазных сигналов: прямого сигнала подаваемого с генератора ВЧ и сигнала, прошедшего ПАВ-линию задержки [3].

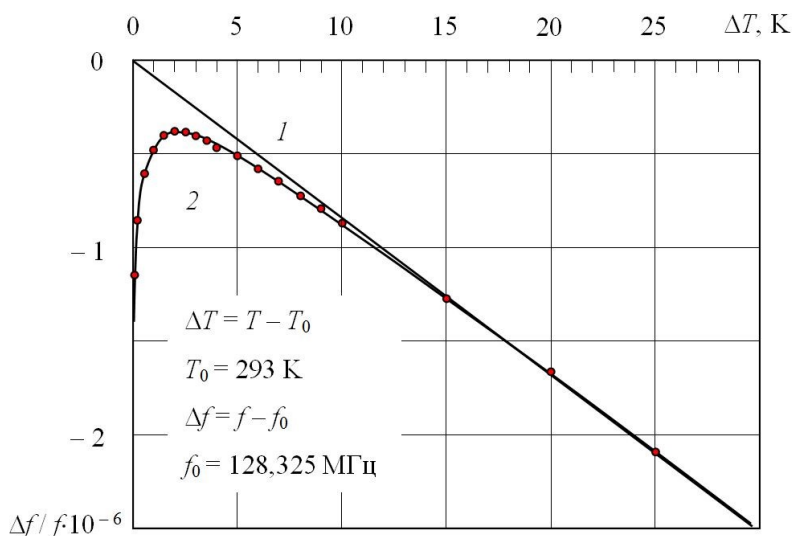


Рис. 1. Температурная зависимость изменения частоты интерференционного минимума. 1 – подложки YZ-среза LiNbO₃ (адсорбционный слой отсутствует), 2 – слоистой системы ниобат лития – адсорбированная вода.

Температурная зависимость изменения частоты интерференционного минимума в случае свободной поверхности звукопровода имеет линейный характер (рис.1, кривая 1). Наличие адсорбционного слоя усложняет характер данной зависимости (кривая 2), поскольку при охлаждении звукопровода на

изменение времени задержки оказывают влияние два конкурирующих процесса. Во-первых, время задержки уменьшается в результате теплового увеличения скорости ПАВ и сокращения длины звукопровода. Во-вторых, время задержки увеличивается вследствие уменьшения скорости ПАВ, обусловленного увеличением толщины адсорбционного слоя с понижением температуры подложки – звукопровода.

На первом этапе понижения температуры подложки преобладает влияние процесса уменьшения времени задержки (в результате увеличения скорости) (кривая 2). При охлаждении подложки толщина адсорбционного слоя увеличивается, соответственно, уменьшается скорость ПАВ и при некоторой температуре изменение частоты интерференционного минимума достигает максимального значения. Очевидно, что в этом случае конкурирующие процессы уравновешены. Далее, на втором этапе охлаждения подложки, действие адсорбционного слоя увеличивается настолько, что преобладающее влияние оказывает процесс увеличения времени задержки (в результате уменьшения скорости).

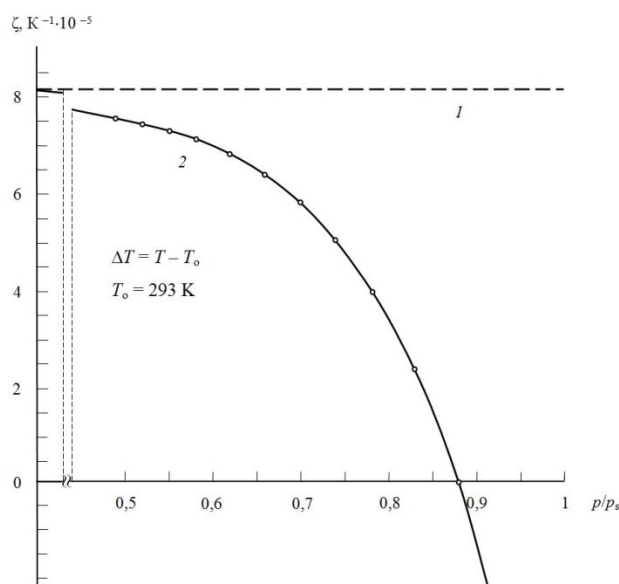


Рис. 2. Температурная зависимость ТКЗ рэлеевских волн
1 – в сухой газовой среде; 2 – во влажной газовой среде.

На основе экспериментальных данных температурной зависимости изменения частоты интерференционного минимума из условия равенства $-\Delta f / f = \Delta \tau / \tau$ можно провести оценку изменения ТКЗ рэлеевских волн в

слоистой системы адсорбированная вода – ниобат лития. Для этого достаточно взять производную по температуре от функции, описывающей кривую 2 (рис. 1). Из характера экспериментальной кривой 2 (рис. 1) видно, что с ростом температуры ТКЗ рэлеевских волн увеличивается от отрицательного до положительного значения и стремится к значению ТКЗ рэлеевских волн в сухой газовой среде. Температура нулевого значения ТКЗ совпадает с температурой максимума кривой изменения частоты интерференционного минимума.

Используя известную зависимость относительного давления пара от температуры (например, уравнение Клапейрона – Клаузиуса) можно рассмотреть, как влияет влажность газовой среды на ТКЗ рэлеевских волн в слоистой системе. Результаты анализа представлены на рис. 2. С ростом относительной влажности ТКЗ системы уменьшается от положительного до отрицательного значения. При относительной влажности ~ 88 % принимает нулевое значение (кривая 2 рис 2).

Таким образом, показано, что ТКЗ рэлеевских волн зависит как от степени влажности, так и от температуры звукопровода. При увеличении влажности ТКЗ изменяется от положительного до отрицательного значения. Наибольшее изменение наблюдается при значениях относительной влажности близкой к 100%. Дестабилизирующее влияние температуры и влажности окружающей газовой среды необходимо учитывать при проектировании ПАВ-устройств.

Список литературы

1. Фильтры на поверхностных акустических волнах (расчет, технология и применение): Пер. с англ. / Под. ред. Г. Мэттьюза. М.: Радио и связь, 1981. 472 с.
2. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Влияние адсорбированной воды на параметры поверхностных акустических волн при вариациях температуры подложки // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. – № 6. С. 52–59.
3. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Регистрация изменения амплитуды и скорости рэлеевских волн на поверхности пьезоэлектрика // Вестник Бурятского государственного университета. Выпуск 3. Химия. Физика. – 2011. – С. 216–220.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ С ТОПОЛОГИЕЙ «ПРИМИТИВ ШВАРЦА»

Макогон А.И.^{1а}, Балабанов С.В.¹, Сычев М.М.^{1,2}

¹ - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

² - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

E-mail: ^а - makogon422833@gmail.com, ^б - sergeybalabanov@yahoo.com, ^с - msychev@yahoo.com

Аннотация

В работе представлена зависимость механической прочности образцов, имеющих топологию трижды периодических поверхностей минимальной энергии типа примитив Шварца от размера элементарной ячейки. Образцы были изготовлены с помощью технологии селективного лазерного спекания на 3Д принтере EOS Formiga P110. Образцы имеют одинаковые размеры и одинаковую степень заполнения пространства, варьируется количество элементарных ячеек и толщина стенок. Для подготовки 3Д моделей были использован Rhinoceros 6 с плагином для параметрического моделирования Grasshopper. С помощью метода конечных элементов в программе Comsol multiphysics было обнаружено сечение, в котором в образцах с топологией примитивов Шварца накапливаются наибольшие напряжения. Установлено, что при уменьшении размера элементарной ячейки растет прочность образцов. Найдено математическое соотношение, описывающее рост прочности.

Ключевые слова: Сотовые структуры, трижды периодические поверхности минимальной энергии, 3D печать, метод конечных элементов.

EFFECT OF ELEMENTARY CELL SIZE ON MECHANICAL PROPERTIES OF SAMPLES WITH «SCHWARZ PRIMITIVE» TOPOLOGY

Makogon A.I.¹, Balabanov S.V. Sychev M.M.^{1,2}

¹ - Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (ISC RAS), 199034, Russia, Saint-Petersburg, Makarova, 2

² - Saint-Petersburg State Institute of Technology, 190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskiy prospect, 26

E-mail: ^а - makogon422833@gmail.com, ^б - sergeybalabanov@yahoo.com, ^с - msychev@yahoo.com

Abstract

In work, the dependence of mechanical durability of the samples with topology of Schwarz Primitive from a size of elementary cells is presented. Samples were with selection laser sintering on the EOS Formiga P110 3D printer. Samples have identical sizes and identical fill factor of space, the number of elementary cells and wall thickness varies. For the preparation of 3D models, we have used Rhinoceros 6 with a plug-in for parametrical modeling Grasshopper. By means of the finite-element method in the Comsol multiphysics program the section in which in samples with the topology of Schwartz primitive the largest tension collects was revealed. It is established that with the decrease of a size of elementary cells the durability of samples grows. The mathematical ratio describing the growth of durability was found.

Keywords: Cellular structures, triply periodic minimal surfaces, 3D printing, Finite element analysis

Трижды периодические поверхности минимальной энергии (ТППМЭ) определяются как поверхности с нулевой средней кривизной и инвариантны относительно трансляций в решетке третьего ранга [1].

Одной из таких поверхностей является примитив Шварца. Эту поверхность можно описать уравнением[2]:

$$\cos(x)+\cos(y)+\cos(z)=t \quad (1)$$

В дифференциальной геометрии, неограниченной поверхностью является та, вокруг которой невозможно описать сферу. Из этого следует, что все трижды периодические поверхности являются неограниченными.

Из этого следует, что реальные изделия с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии не могут проявлять свойства поверхностей в полной мере, а только приближаться к ним в некоторой степени.

Не смотря на то, что трижды периодические поверхности известны с 17 века, возможности для изготовления изделий с топологией ТППМЭ появились только с развитием технологий 3Д печати.

ТППМЭ обладают рядом интересных свойств, в частности, известно, что эти поверхности могут максимально эффективно рассеивать различные виды энергии. В работе [3] В.Я Шевченко с соавторами показано, что поверхности Шварца имеют большую прочность и энергопоглощение, чем традиционные сотовые структуры.

С помощью моделирования с использованием метода конечных элементов [4] в программе Comsol Multiphysics было обнаружено опасное сечение, в котором накапливаются наибольшие напряжения. Опасное сечение проходит через середину ячеек образцов (рисунок 1).



Рис. 1. Распределение напряжений в элементарной ячейке образца с топологией «примитив Шварца»

С помощью селективного лазерного спекания на 3D принтере EOS Formiga P110 было изготовлено 4 образца с топологией примитивов Шварца из полиамида-12. Все образцы имеют размер 60x60x60мм. Показатель заполнения пространства у всех образцов составлял $\phi = 0.18$. Площадь опасных сечений составила 5.1 см². Отличие образцов: уменьшается габаритный размер элементарной ячейки (с 60 до 15 мм), что приводит к увеличению числа ячеек составляющих грань образца (с 1 до 4).

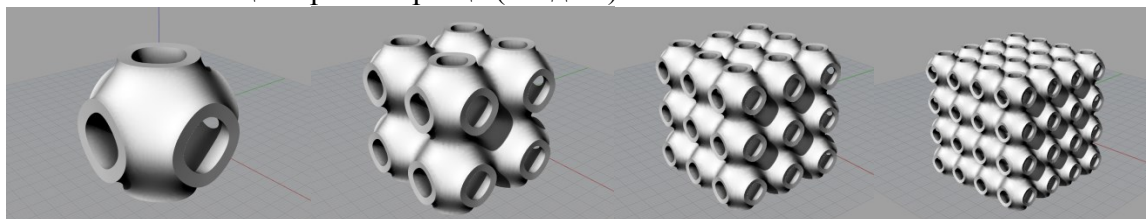


Рис.2 Рендеры образцов

Для подготовки 3Д моделей были использован Rhinoceros 6 с плагином для параметрического моделирования Grasshopper. Особенности поведения полимерных материалов, подвергнутых вынужденноэластическим деформациям, обычно рассматривают с помощью кривых сжатия (деформационных кривых). Деформационные кривые, полученные при физико-механическом испытании образцов на сжатие, имеют свою специфику, обусловленную сложной геометрией образцов (рис. 3). Кривые имеют ярко выраженные экстремумы (пики), каждый из которых соответствует разрушению одного из слоев ячеек, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси нагружения. В соответствии с ГОСТ 4651–2014 [5], за прочность образцов принимали первый пик на деформационной кривой, который соответствует переходу образца в область пластической деформации.

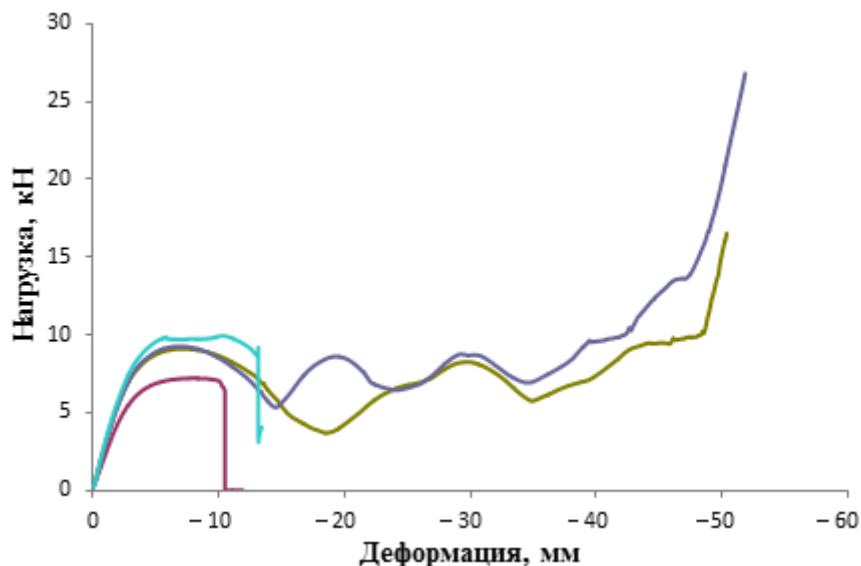


Рис. 3- Деформационные кривые образцов

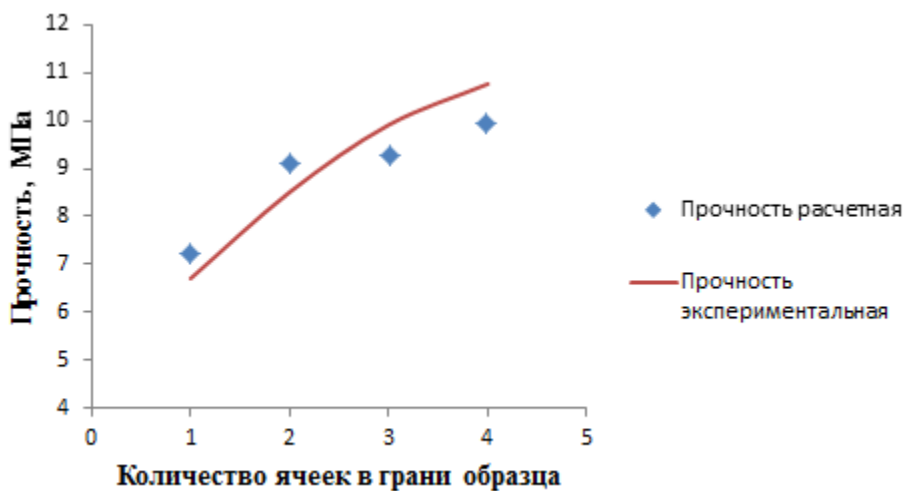


Рис. 4 – Прочность образцов

В ходе испытаний было установлено, что с ростом числа элементарных ячеек растет механическая прочность образцов (рис. 4).

Все образцы имеют одинаковые размеры и одинаковый показатель степени заполнения пространства, варьируется количество элементарных ячеек и толщина стенок.

Выдвинута гипотеза, что наибольшие напряжения концентрируются на краю образца, а именно в незамкнутых ячейках, которые являются слабыми местами образцов. При увеличении числа элементарных ячеек будет наблюдаться рост прочности (без изменения

общей площади опасного сечения). Такой эффект достигается за счет увеличения количества объемных ячеек. Для описания соотношения объемных ячеек к общему количеству ячеек выведено математическое уравнение (2):

$$X(n) = \frac{(n-1)^2}{n^2} + 1, \quad (2)$$

где

X- соотношение количества объемных ячеек к общему количеству ячеек

n – количество ячеек в грани образца

Данная зависимость может описывать прочностные характеристики образцов, если данное соотношение умножить на прочность образца с одной элементарной ячейкой.

Тогда мы получим уравнение вида:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \left(\frac{(n-1)^2}{n^2} + 1 \right) \quad (3)$$

где

σ_0 -прочность образца с одной элементарной ячейкой

σ – прочность образца

Установлено, связь между механической прочностью и соотношением площади граничных участков опасных сечений к объемным участкам сечений. Выведено математическое уравнение (3) для нахождения этого соотношения.

В результате проведения испытаний обнаружена сильная числовая корреляция между механической прочностью и соотношением граничных участков к объемным.

Показано, что прочность зависит от числа ячеек по соотношению:

Корреляция между представленным соотношением и результатами физико-механических испытаний составила 0.96

Установлено, что при увеличении числа элементарных ячеек, при сохранении степени заполнения пространства увеличивается прочность сотовых структур с топологией «примитив Шварца». Используя формулу (3) возможно предсказать прочность образцов с большим количеством элементарных ячеек. Соответственно, решая задачу топологической оптимизации при использовании трижды периодических поверхностей минимальной энергии, необходимо стремиться к уменьшению размера элементарных ячеек, которая однако ограничена разрешением 3D принтера.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01382).

Литература

1. Шевченко В.Я. Керамические материалы с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузений. / В.Я. Шевченко, М.М. Сычев, А.Е. Лапшин, Л.А. Лебедев // Журнал Физика и химия стекла, Т. 43, № 6, 2017, С. 640-643.
2. Н. А. Schwarz, *Gesammelte Mathematische Abhandlungen*, Springer, Berlin, 1933
3. Шевченко В.Я. Полимерные структуры с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии. / В.Я. Шевченко, М.М. Сычев, А.Е. Лапшин, Л.А. и др. // Журнал Физика и химия стекла, Т. 43, № 6, 2017, С. 644-648.
4. Zienkiewicz O.C. *The finite element method in engineering science*. McGraw-Hill; 2nd edition 1971
5. ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002). ПЛАСТМАССЫ. Метод испытания на сжатие (ISO 604:2002, MOD). Москва, Стандартинформ, 2014

DNA STRAND BREAKAGE INDUCED BY ALPHA PARTICLE FROM BORON NEUTRON CAPTURE REACTION

Duurenbuyan Baatar^{1*}, Taivansaikhan Purev², Erdenetogtokh Jamsranjav¹

¹Department of Biophysics, Institute of Physics and Technology, MAS, Mongolia

²Department of Physics, Incheon National University, South Korea

*E-mail: duurenbuyanb@mas.ac.mn

Abstract

Tumor cell destruction in boron neutron capture therapy is due to the nuclear reaction between B10 isotope and thermal neutrons (BNC reaction: $B10 + n \rightarrow Li7 + He4 (\alpha) + 2.31 \text{ MeV}$). As a result of the reaction, lithium ions and alpha particles are high linear energy transfer (LET) particles which gives a high biological effect. In this study, the biological effect of the alpha particle was evaluated by a ratio between double strand (DSB) and single strand breakage (SSB) of DNA as an indicator. Using GEANT4-DNA package, we performed a Monte-Carlo simulation of alpha particle irradiation to DNA. The initial energy of the alpha particles was found about 1.47 MeV which is well consistent with that of alpha particle due to the BNC reaction. Distances of object DNA models from the source in water were occurred around 1.5, 5.0 and 7.0 nm, and DSB/SSB ratios were calculated about 0.17, 0.20 and 0.21 for those positions, respectively. The DSB/SSB ratio is strongly dependent on the distances: the DSB/SSB ratio increases as distances increase, which is same with the adsorption dose distribution we calculated. Our results show that the absorption dose at a distance of 100 nm was about three times higher than that at a distance of 10 nm.

МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ PM_{2.5} ГОРОДА УЛААНБААТАР С ПОМОЩЬЮ SEM-EDS

Н.Тувжаргал¹, Л.Энхцэцэг², Д.Шагжжамба², П.Зузаан²

¹Кафедра физических наук, Национальный университет Монголии, Университетская улица-1, Улан-Батор 14201, Монголия

²Центр ядерных исследований, Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия
Электронная почта: tuvjargal@num.edu.mn

Аннотация

В данной работе нами были исследованы морфологический и элементный состав PM_{2,5} в загрязнении воздуха Улан-Батора с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с комбинированной рентгеновской энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС). Мы измерили морфологические параметры, используя изображение СЭМ с увеличением 5к, и проанализировали 752 отдельных частиц образца 25 дней (зима-10, лето-15) PM_{2.5}. Результаты распределения по размерам показали, что ~ 45% составляют до 0,4 мкм, что является наиболее вредной частью твердых частиц для здоровья человека. Эти фракционные частицы, большая часть которых является неправильной формы, увеличились до 92% зимой. Это показывает, что загрязнение PM_{2.5} в результате сгорания имеют ультра мелький размер и неопределенную форму. Также приведены результаты определения элементного состава этих отдельных частиц.

Ключевые слова: PM_{2.5}, Морфология, Элементный состав, Распределение по размерам, SEM, EDS

MORPHOLOGICAL STUDY OF PM_{2.5} BY SEM-EDS IN ULAANBAATAR

N. Tuvjargal¹, L. Enkhtsetseg², D. Shagjjamba² and P. Zuzaan²

¹Department of Physical Sciences, National University of Mongolia, University street-1, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

²Nuclear Research Center, National University of Mongolia, Peace avenue-122, Ulaanbaatar, Mongolia
E-mail: tuvjargal@num.edu.mn

Abstract

In this work, we have been investigating a morphological and elemental composition of PM_{2.5} in air pollution of Ulaanbaatar by Scanning Electron microscopy (SEM) combined X-ray Energy Dispersive Spectrometry (EDS). We were measuring the morphological parameters using the 5k magnification picture of SEM and analyzed the 752 individual particles of the 25 days (winter-10, summer-15) sample of the PM_{2.5}. The results of the size distribution shown the ~45% have been up to 0.4μm which is the most harmful fraction of particulate matters for human health. These fraction particles increased to 92% in winter which is most of the irregular shape. It has been shown that ultra fine and irregular PM_{2.5} indicates from the combustion. The results of determining the elemental composition of these individual particles are also given.

Keywords: PM_{2.5}, Morphology and elemental composition, Size distribution, SEM, EDS

1. Introduction

The particulate air pollution is a growing problem in cities with emissions generating activities; these activities are mainly industrial and vehicular widely developed in large cities in different countries. Particulate also called aerosols air pollution is caused due to very small liquid and solid particles suspended in the air. They originate from a variety of stationary and mobile sources and may be directly emitted or formed in the atmosphere by transformation of gaseous emissions.

The use of Scanning Electron Microscope (SEM) has found application in the field of particulate air pollution for several years; its use has helped the study of particle morphology and single particles chemical composition. In fact, the simultaneous characterization of both physical-chemical and morphological parameters of a complex mixture of organic and inorganic particulate matter is one of the major aspects for

the characterization and identification of emission sources that contribute to particulate concentrations in the atmosphere [1]. Size and chemical composition of ambient particulates strongly influence on human health, visibility and ecosystem etc.

Thus it is crucial to investigate the physicochemical characteristics of atmospheric particles and also to evaluate their potential toxicity. A large number of health-related studies recognized that fine particles particularly submicron sizes, penetrate deep into lung and exacerbate chronic respiratory and pulmonary diseases [2, 3]. Such diseases also induce morphological and functional alterations in human pulmonary epithelial cells [4]. Apart from this, elemental composition of particulate plays an important role in the chemical characteristics of particulate matters (PM) and provides interesting data, not only for the evaluation of its impact on human health, ecology and environment but also for the identification of specific emission sources[5].

The health effects of particulate emissions depend on the size of the particles. The larger particles emitted by cars do not find their way into the body as easily as the very fine particles emitted by laser printers. The smaller the particles, the more frequently adverse health effect on the entire organ system are observed. Ultrafine particles are classified as highly carcinogenic and are therefore especially harmful. According to studies, particles averaging 10 micrometers or less in size can adversely affect lung function, while particles smaller than 2.5 micrometers in size can trigger systemic diseases such as tumors or cardiovascular problems. The size of the particles is then the characteristic most studied in terms of classification and health damage. However, if other features such as the elemental composition of the particle are considered the risk of health damage would probably be higher [6-7]. Specially, Particulate matter with aerodynamic diameters less than 2.5 μm (PM_{2.5}) has been found to cause health problems. It can trigger or exacerbate conditions, such as asthma, emphysema, and bronchitis, silicosis and lung cancer [7-10].

In this context, particles found in environment by the analysis of filters collected in area of the near to Ulaanbaatar city. For Mongolia's air pollution level, annual mean of PM_{2.5} in the capital Ulaanbaatar city are 6-10 times higher than those considered safe by the WHO air quality guidelines [11]. Air pollution has become one of the most challenging issues In Mongolia, exacerbated during winter time because of solid fuel combustion. Especially, the capital city Ulaanbaatar where more than 47% of total population lives in is the most air pollution affected area in the country. In fact, during winter, Ulaanbaatar's air pollution is caused by households and low pressure boilers burning raw coal in Ger district (80%); motor vehicle (10%); coal-fired power plants (6%); and solid waste and soil degradation (4%)[12, 13, 14]. In addition to be a large source of ambient air pollution, polluting fuels such as raw coal and biomass use for cooking and heating contribute to a significant additional burden to the health of the population from household air pollution[15].

As the development of tools for more precise characterization of atmospheric aerosols has been steady, as is the case for the use of electron microscope as the impact it has had the use of electrons, the study of particles, has been enormous, since it has allowed to obtain a vast information on the nature, origin and elemental composition of our object of investigation. Because, the scanning electron microscope has sufficient specificity for the analysis of small particles and below the range of nanometers. Scanning microscope combines image of the particle morphology, i.e. shape, size, roughness, etc. as well as analytical information of the chemical elements that comprise the analysis of single atmospheric particles by Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray (SEM-EDS) is a powerful tool of recognizance emissions in urban places because the SEM may examine particles which are too small to be studied in the conventional optical microscope and also inform on the nature and origin of the particles revealed after the morphology, size and elemental composition [16-21].

The aim of this work is identification and characterization (morphology and elemental composition) of particles present in samples of PM_{2.5} as part of an air quality study by SEM-EDS in Ulaanbaatar.

2. Sampling and analytical method

Particles found in environment by the analysis of filters collected in atmospheric monitoring station property of the Nuclear Research Center, NUM in the City of Ulaanbaatar. The map shown in Figure 1 shows these locations. The station is located in the southeastern area of the city.

A PM_{2.5} particle was collected by GENT sampler, using a sampling flow of 16liter/min. Sampling was carried during 24 hour for two day in week. The filters used were polycarbonate, for collecting the aerosols samples polycarbonate nuclepore filters 47mm, 0.4 μm pore diameters, were used. This type of filters media gives good results for morphological and dimensional analysis, in particular their pure composition and their flat surface let them suitable for the SEM analysis. Analyses of PM_{2.5} were performed using Hitachi SU8010 scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS) in Inner Mongolia Normal University of China.

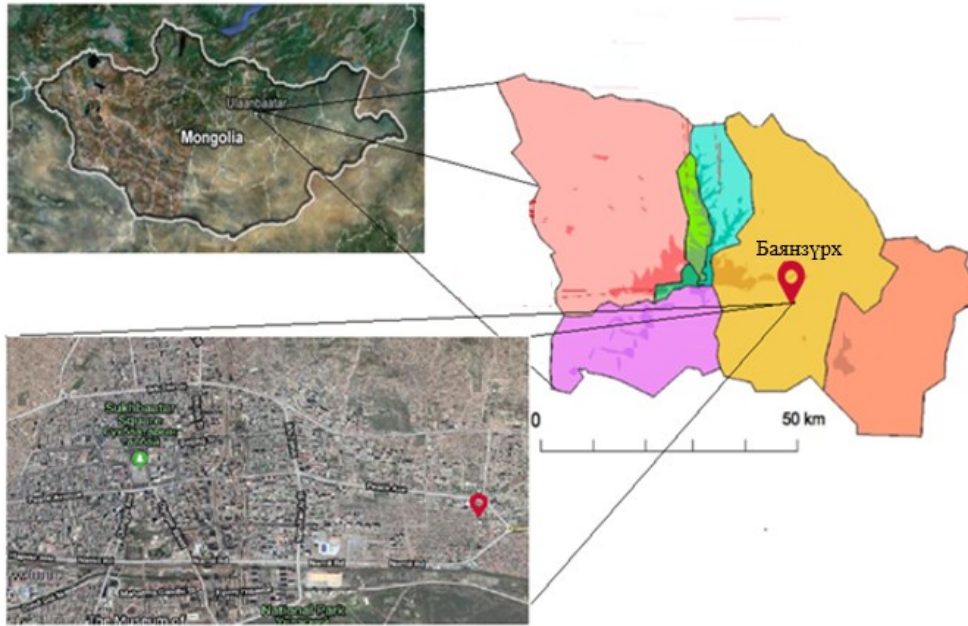


Fig.1 Study area in UB city, geographic location

Specimens were processed by separating the collected particles in the polycarbonate filter which was placed over a sample holder, and is introduced into the chamber of SEM. The images of the samples were taken at a magnification of 1k, 2k, 5k, 10k, 20k, 40k, 45k and 60k. Then 5k magnification SEM images allow to analyses the elemental composition and morphological parameters of particles in the entire particle size range considered. Spectra of individual particles were obtained after scanning an electron beam with an accelerating voltage of 15kV for determination of individual elemental chemical composition of the particles. Will be identified with EDS spectra the main chemical composition that make up the particles in the study area.

Those images are then elaborated with image analysis software Image-J®, for the dimensional of morphological analysis. Several morphological parameters were determined for PM_{2.5} classification. Count, area, length, breadth and perimeters measurements were automatically obtained using the software. All dimensional parameters were measured in calibrated units (microns).

Estimations were also made of equivalent spherical diameter (ESD), a commonly used parameter for particle sizing using following equation (Eq. 1);

$$ESD = 2 \sqrt{\frac{Area}{\pi}} \quad (1)$$

The researchers obtain to used by several geometric icon in arrangement to particle shapes. We obtained the sphere and flake shapes and remaining is classified as part of the irregular of these. Irregular shape is no geometrical iconic particles. Thus is obtained three topical shapes.

3. Results and discussion

The average mass concentration of PM_{2.5} samples in summer was found to be ~52.96µg/m³, in winter was found to be ~101.29µg/m³. The observed concentration is 2.2 and 4 times higher than the WHO standards (25µg/m³) and slightly higher than the MNS4585:2016 (50µg/m³) in summer, 2 times higher in winter. We obtained 480 SEM images of PM_{2.5} particles (15 parts for each filter of 25 days samples) where its size and shape distribution, and elemental concentration of 639 each particles individually was analyzed by SEM-EDS.

Fig.2 shows that particles size distribution on the four size intervals established, indicated by percentages of the total analyzed particles. The size distribution results presented in the 2.95% of the particles identified >1.8µm, 4.85% 1-1.8 µm, 12.65% 0.8-1 µm, 33.9% 0.4-0.8 µm and the remaining 45.3% less than 0.4µm. It is ~45% have been up to 0.4µm which is the most harmful fraction of particulate matters for human health.

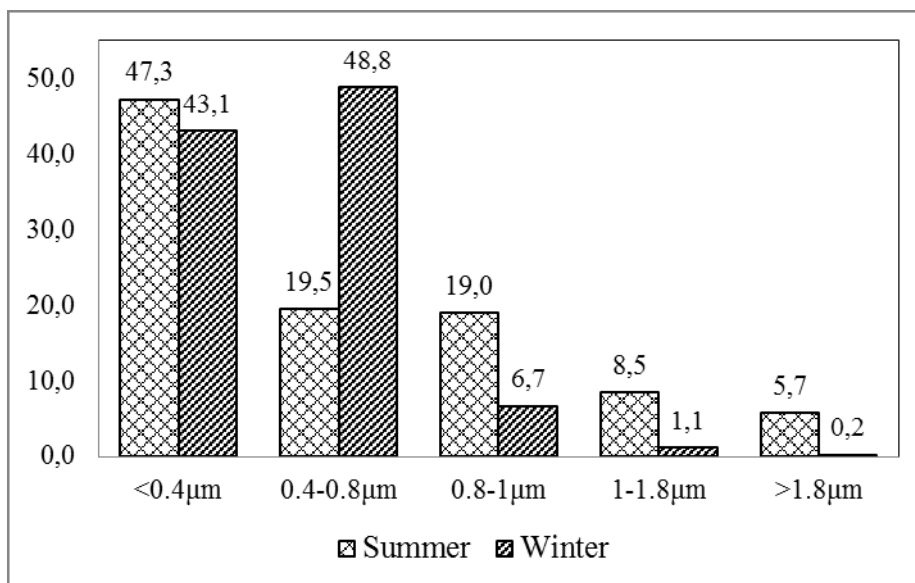


Fig.2 Particles size distribution on the four size intervals established, indicated by percentages of the total analyzed particles [%].

Fig.3 shows that Particles shape distribution on the 3 shape intervals established, indicated by percentages of the total analyzed particles. For the shape distribution, 55% - sphere of the total counted particles, 41% - irregular, and 4% -flake. Irregular shapes dominated in winter and sphere shapes dominated in summer, whereas flake shapes was no seasonal. This results shows that the summer PM pollution is sphere shape from the soil in summer and winter PM pollution is irregular from the combustion, based on the report of the air pollution study of Ulaanbaatar [19]. Irregular shape particles 2 times higher than taking into up to 0.4µm size particles increased to 92% in winter. It is indicates from the combustion that PM_{2.5} is dominated by ultrafine size and irregular shape.

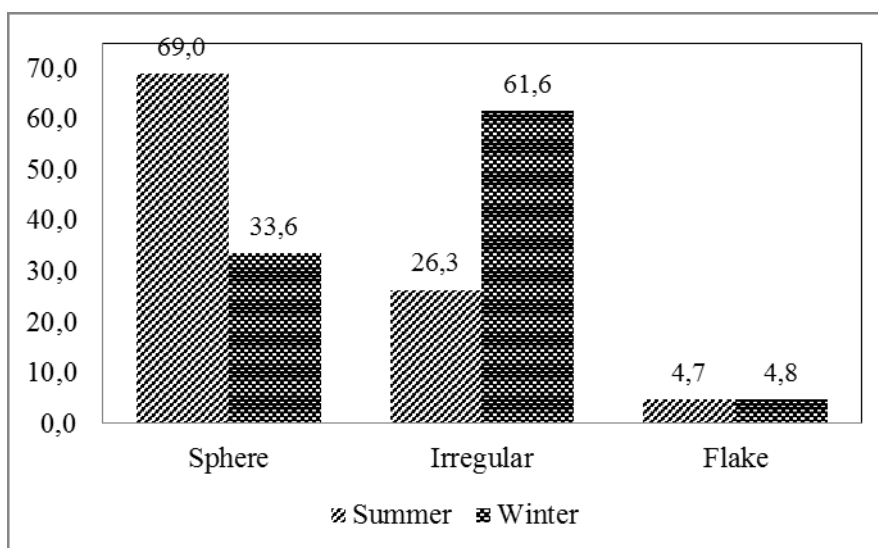


Fig.3 Particles shape distribution on the 3 shape intervals established, indicated by percentages of the total analyzed particles [%].

We obtained 752 particles of PM_{2.5} particles where its chemical composition of each particle individually was analyzed by EDS. Fig.4 indicates compositional data of elemental chemical constituents and counting percentage from PM_{2.5} particles which showed the following elements: Na, Mg, S, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr and Pb and the predominant elements were Mg, S, Ca, Fe and Al. Polycarbonate nuclepore filters consist of C and O; therefore those two elements were subtracted from loaded filters. Elemental analysis result shows the summer particles dominated by Na, Mg, S, Al, Cl, K, Ca, Ti and Fe. Whereas winter particles dominated by Si, V, Cr, Mn, Ni, Cu and Pb.

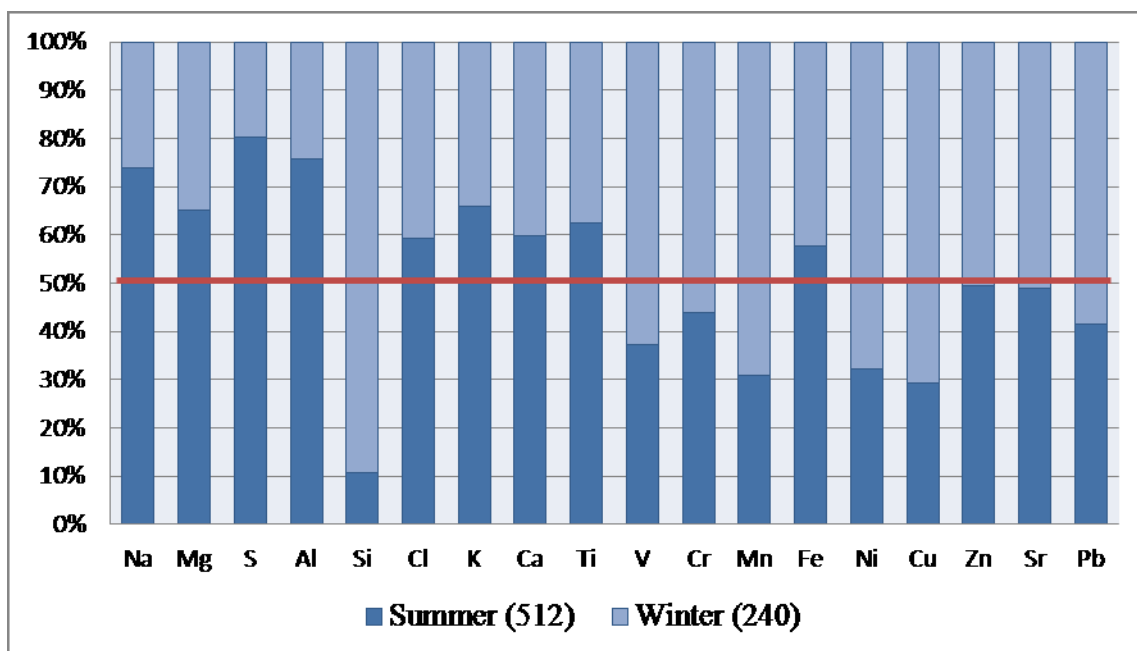


Fig.4 indicates compositional data of elemental constituents and counting percentage in summer 512 and winter 240 individual PM_{2.5} particles.

4. Conclusion

We have been investigating a morphological and elemental composition of PM_{2.5} in air pollution of Ulaanbaatar by SEM-EDS. The SEM-EDS technique is a valuable tool for the characterization of PM especially for individual particles. The identification of the morphology and elemental composition of these particles provides valuable information for the determination of their origin and formation processes. The results of the size distribution shown the ~45% have been up to 0.4µm which is the most harmful fraction of particulate matters for human health. For the shape distribution, 55% - sphere of the total counted particles, 41% -irregular, and 4% -flake. Irregular shapes dominated in winter and sphere shapes dominated in summer, whereas flake shapes was no seasonal. This results shows that the summer PM pollution is sphere shape from the soil in summer and winter PM pollution is irregular from the combustion, based on the report of the air pollution study of Ulaanbaatar. These fraction particles increased to 92% in winter which is most of the irregular shape. It has been shown that ultra fine and irregular PM_{2.5} indicates from the combustion. The results of determining the elemental composition of these individual particles are also given.

References

1. Ramirez-Leal, R., Esparza-Ponce, H. and Duarte-Moller, A. (2007) Characterization of Inorganic Atmospheric Particles in Air Quality Program with sem, tem and xas. *Revista Mexicana de Fisica*, 53, 102-107.
2. Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K. and Thurston, G.D. (2002) Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *The Journal of the American Medical Association*, 287, 1132-1141. <http://dx.doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>
3. Berico, M., Luciani, A. and Formignani, M. (2007) Atmospheric Aerosol in an Urbana Area Measurement of tsp and PM Standards and Pulmonary Deposition Assessment. *Atmospheric Environment*, 31, 3659-3665. [http://dx.doi.org/10.1016/S13522310\(97\)00204-5](http://dx.doi.org/10.1016/S13522310(97)00204-5)
4. Dockery, D.W. and Pope, C.A. (1994) Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Annual Review of Public Health*, 15, 107-132.
5. <http://mccog.net/cleanairdare/air-quality-explained.html>
6. Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Ruiz, C.R., Lopez-Soler, A., Plana, F. and Juan, R. (1998) Seasonal Evolution of Suspended Particles around a Large Coal-Fired Power Station: Chemical Characterization. *Atmospheric Environment*, 30, 3557-3572. [http://dx.doi.org/10.1016/13522310\(96\)00108-2](http://dx.doi.org/10.1016/13522310(96)00108-2)

7. Brook, R.D., Franklin, B., Cascio, W., Hong, Y., Howard, G., Lipsett, M., et al. (2004) Air Pollution and Cardiovascular Disease: A Statement for Healthcare Professionals from the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association.
8. Ramirez-Leal, R., et al. (2009) Elemental Chemical Composition, Size and Morphological Characterization of Individual Atmospheric Particles within an Air Quality Program. *Microscopy and Microanalysis*, 15, 1300-1301.
9. Thomas et al. Assessment of the Health Effects of Toner Particles on People in the Workplace. BG Research Institute for Occupational Medicine. 2006, pp. 14 et seq.
10. <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>
11. WHO, Ambient Air Pollution: A global assessment of exposure and burden of disease, World Health Organization; Geneva, 2016 (<http://www.who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/>)
12. Namsrai Tserenbat. Current situation of air pollution and solutions for its reduction. Presentation of the Ministry of Environment and Tourism of Mongolia. National Forum on Reduction of Air Pollution. Abstract book, 2017.
13. Davy et al. Air particulate matter pollution in Ulaanbaatar, Mongolia: determination of composition, source contributions and source locations. *Atmospheric Pollution Research* 2 (2011) 126-137.
14. Sarath K. Guttikunda, Sereeter Lodoysamba, Baldorj Bulgansaikhan and Batdorj Dashdondog. Particulate Pollution in Ulaanbaatar, Mongolia; 2013. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 6(3) 589–601.
15. WHO. Burning opportunity: Clean Household Energy for Health, Sustainable Development, and Wellbeing of Women and Children. World Health Organization; 2016
16. Chung, W., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., Ossamor, O. and Nolan, A. (2008) Characterisation of Airborne Particulate Matter in a City Environment. *Journal of Modern Applied Science*, 2, 17-32.
17. Okada, K. and Kai, K. (2004) Atmospheric Mineral Particles Collected at Quira in the Taklamakan Desert, China. *Atmospheric Environment*, 38, 6927-6935. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.078>
18. Zhai, Y.B., Fu, Z.M. and Wang, L.F. (2012) Characteristic, Composition, and Sources of TSP Investigated by HRTEM/EDS and ESEM/EDS. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 6693-6707. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-011-2452-5>
19. Ariola, V., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Marazzan, G., Mazzei, F., Nava, S., et al. (2006) Elemental Characterisation of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the Town of Genova (Italy). *Chemosphere*, 62, 226-232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.004>
20. Hays, D.M., Fine, M.P., Geron, D.C., Kleeman, J.M. and Gullett, K.B. (2005) Open Burning of Agricultural Biomass: Physical and Chemical Properties of Particle-Phase Emissions. *Atmospheric Environment*, 39, 6747-6764. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.072>
21. Semeniuk, T.A., Wise, M.E., Martin, S.T., Russell, L.M. and Buseck, P.R. (2007) Water Uptake Characteristics of Individual Atmospheric Particles Having Coatings. *Atmospheric Environment*, 41, 6225-6235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.001>
22. Ramirez-Leal, R., Valle-Martinez, M. and Cruz-Campas, M. (2014) Physico-Chemical Characterization of Total Suspended Particles (TSP) Analysis by SEM-EDS. *International Journal of Advanced Research*, 2, 815-817
23. www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics
24. Air pollution in Ulaanbaatar (proposed assessment of current situation and effects of abatement measures) Discussion Paper, World Bank, Ulaanbaatar, Mongolia. 2009

УДК 539.21; 546.06; 621.373.8

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ И СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ

Е. И. Гырылов

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-mail: evivgyr.bsc@mail.ru

Аннотация

При лазерной абляции кремния и серебра в этаноле исследовались полученные коллоидные растворы наночастиц: распределение частиц по размерам их структура и форма. В экспериментальной установке используется иттербиевый импульсный волоконный лазер YLP (Россия) с длиной волны излучения 1064 нм, длительностью импульса 100 нс, а также автоматизированная система перемещения мишени на базе моторизованного двухосного линейного транслятора 8MTF (Литва) и CNC USB TB6560 (Китай) контроллера, позволяющая равномерно проводить испарение материала с поверхности мишени, тем самым повысить эффективность абляции при продолжительном облучении. Размер частиц исследовался на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-7500nano (Япония). Структуру и форму частиц исследовали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-4000EX (Япония).

Ключевые слова: нанотехнологии, наночастицы, коллоидный раствор, лазерная абляция в жидкости, структура.

RESEARCH OF SILICON AND SILVER NANOPARTICLES OBTAINED BY LASER ABLATION IN LIQUID

E. I. Gyrylov

Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia. e-mail: evivgyr.bsc@mail.ru

Abstract

During laser ablation of silicon and silver in ethanol, the obtained colloidal solutions of nanoparticles were studied: the distribution of particle sizes and their structure and shape. The experimental setup uses an YLP Ytterbium Pulsed Fiber Laser (Russia) with a radiation wavelength of 1064 nm, a pulse duration of 100 ns, as well as an automated system for moving a target based on a motorized two-axis linear translator 8MTF (Lithuania) and CNC USB TB6560 (China) controller, which allows evenly carry out the evaporation of the material from the surface of the target, thereby increasing the efficiency of ablation during prolonged irradiation. Particle size was

studied on a SALD-7500nano laser particle size analyzer (Japan). The structure and shape of the particles was investigated using a JEM-4000EX transmission electron microscope (Japan).

Keywords: *nanotechnology, nanoparticles, colloidal solution, laser ablation in liquid, structure.*

Под лазерной абляцией понимается метод испарения вещества с поверхности лазерным импульсом. При лазерной абляции твердых тел в жидкостях высокая плотность буферной жидкости препятствует разлету лазерного факела, паро-плазменное облако вырвавшееся из мишени, быстро остывает с формированием частиц малого размера, наночастицы остаются в объеме жидкости, образуя коллоидный раствор.

Импульсная лазерная абляция веществ в жидкости применима как для неметаллов [1], так и для металлов и сплавов [2]. Абляция твердых тел в жидкости позволяет получать готовые наносuspensions и исключает наличие остатков реагентов в конечном продукте, что позволяет не проводить дополнительную очистку в отличие от химического синтеза наночастиц в жидкости.

Для наносекундного лазера большая часть лазерной энергии приходит к мишени после образования парового слоя. Плавление мишени наступает после кризиса кипения (полного покрытия поверхности мишени паровой пленкой). Абляция материала, следующая за плавлением, происходит в атмосфере паров жидкости (которые впоследствии формируют кавитационные пузыри над поверхностью мишени) [3].

В экспериментальной установке используется иттербиевый импульсный волоконный лазер YLP (Россия). Лазер излучает периодические импульсы с длиной волны излучения 1064 нм, длительностью импульса 100 нс, энергией в импульсе 1 мДж и пиковой мощностью в импульсе до 10 кВт.

В качестве мишеней использовались объемные пластины Ag и Si, дисперсионная среда – раствор этанола. благородные металлы, в том числе серебро, имеют невысокую химическую активность, поэтому в воде, ацетоне и спиртах формируются чистые металлические частицы. Схема экспериментальной установки описана в работе [4].

Излучение лазера фокусировалось собирающей линзой на образец мишени, который помещался на дно емкости с жидкостью. Сканирование образца со скоростью 0,3 – 1 мм/с, осуществлялось при помощи моторизованного двухосного линейного транслятора 8MTF (Литва) и контроллера CNC USB ТВ6560 (Китай). Многократное сканирование заданной поверхности образца производилось в течение 10 – 30 мин. Использование системы сканирования позволило равномерно проводить испарение материала с поверхности мишени, тем самым повысить эффективность абляции при продолжительном облучении и сузить разброс по размерам получаемых наночастиц. Коллоидные растворы исследовались на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-7500nano (Япония). При плотности мощности в импульсе $8 \cdot 10^7$ Вт/см² и частоте импульсов 40 кГц средний размер частиц в растворе составлял 50 нм для Ag и 14 мкм для агломератов коагулированных частиц Si. После обработки коллоидного раствора Si в ультразвуковой ванне с частотой 40 кГц и мощностью 30 Вт средний размер частиц Si в растворе составлял 35 нм.

Полученные коллоидные растворы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). На рис. 1 приведены результаты, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-4000EX (Япония). На ПЭМ изображениях (рис.1) видны дифракционные линии кристаллической структуры, двойными светлыми отрезками обозначены d , межплоскостные расстояния. Наночастицы Ag имеют как поликристаллическую (рис. 1a) с межплоскостными расстояниями 0,236 нм и 0,205 нм (соответствуют кубической структуре), 0,227 нм (соответствует гексагональной структуре), так и монокристаллическую структуру (рис. 1b) с межплоскостным расстоянием 0,48 нм, что соответствует гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре [5].

Наночастицы кремния в основном аморфные, но имеются и монокристаллические структуры (рис. 1c) с межплоскостным расстоянием 0,19 нм (кубическая алмазная структура).

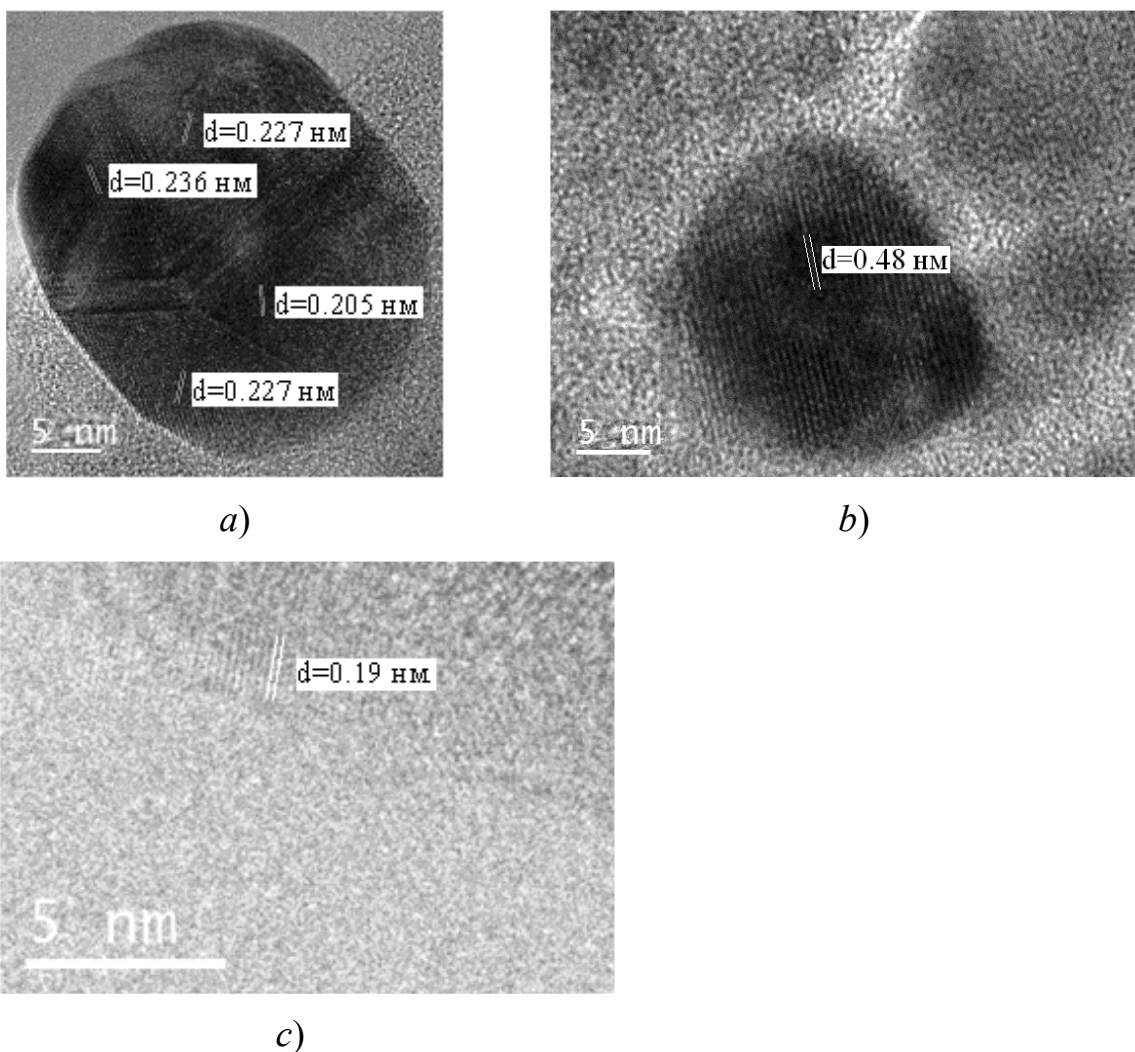


Рис. 1. ПЭМ изображения наночастиц: *a)* – ПЭМ изображение поликристаллической наночастицы Ag, *b)* – ПЭМ изображение монокристаллической наночастицы Ag, *c)* – ПЭМ изображение монокристаллической наночастицы Si

По ПЭМ изображению видно, например, что формируются наночастицы Ag округлой формы, близкой к сферической, размером 24x30 нм (рис. 1*a*) и 20x22 нм (рис. 1*b*), а кристаллические наночастицы Si имеют продолговатую форму 2x8 нм (рис. 1*c*). Рентгенофазовый анализ наночастиц на дифрактометре Дифрей (Россия) подтвердил наличие кристаллического кремния. На рис. 2 показаны рентгенограммы для наночастиц серебра и кремния. На рентгенограмме (рис. 2*a*) межплоскостные расстояния кристаллической решетки для наночастиц Ag: 2.360 Å, 2.047 Å, 1.445 Å, 1.231 Å и (рис. 2*b*) для Si: 3.141 Å, 1.922 Å, 1.636 Å, 1.246 Å.

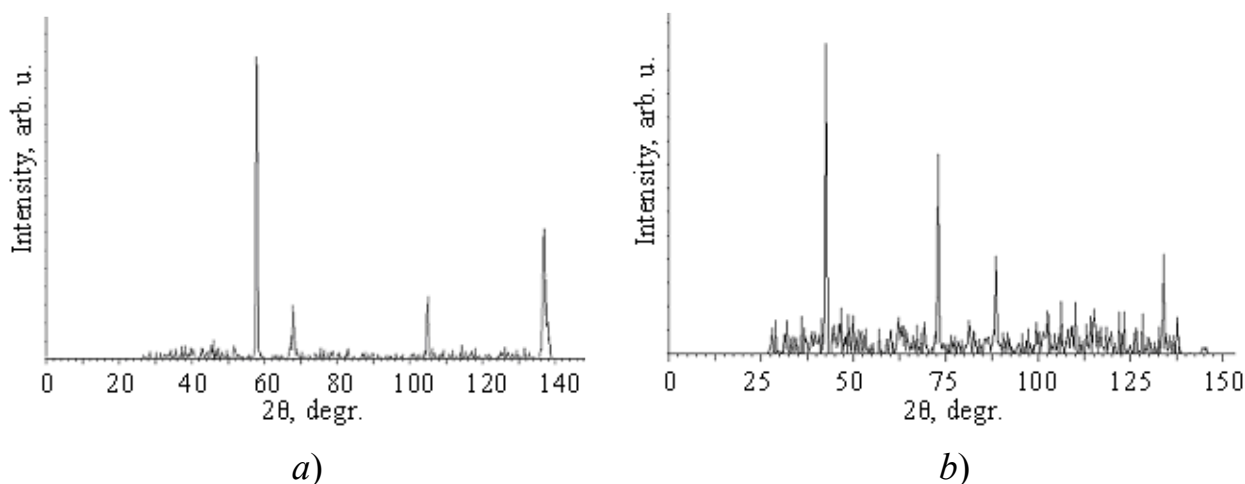


Рис. 2. Рентгенограммы частиц: *a)* - для Ag; *b)* - для Si

Таким образом получены коллоидные растворы наночастиц кремния и серебра округлой формы, близкой к сферической, со средним размером 35 нм и 50 нм соответственно. Наночастицы серебра имеют как монокристаллическую, так и поликристаллическую структуру и существуют в двух полиморфных структурах кубической и гексагональной. Наряду с аморфными наночастицами кремния присутствуют также продолговатые 8 нм монокристаллические наночастицы кремния.

Литература

1. Лещик С.Д., Зноско К.Ф., Сергиенко И.Г. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения / Материалы междунар. науч.-техн. конф. «INTER MATIC – 2014»*, 1–5 декабря 2014 г. Москва.–М.:МГТУ МИРЭА, 2014. Часть 2.С. 84-87.
2. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // *Квантовая электроника*. 2004. Т. 34. № 10. С. 951-956.
3. Tsuji T. Nanosecond time-resolved observations of laser ablation of silver in water / T. Tsuji, Y. Okazaki, Y. Tsuboi, M. Tsuji // *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*. 2007. Vol. 46. N4A. P. 1533–1535.
4. Гырылов Е.И., Номоев А.В. Исследование коллоидных растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции твердых тел в жидкости // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 9. С. 41-45.
5. Мурзакаев А.М. Размерная зависимость фазового состава наночастиц серебра, полученных электрическим взрывом проволоки // *Физика металлов и металловедение*. 2017. Т. 118. № 5. С. 486-492.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛЯ В СОСТАВНЫХ ПЛАСТИНАХ

©Абидуев П.Л.*, Дармаев Т.Г.***, Булдаев А.С.***

*Бурятская государственная сельскохозяйственная академия,
Россия, Улан-Удэ, apl087@yandex.ru

** Бурятский государственный университет им. Д.Банзарова,
Россия, Улан-Удэ, dtg@bsu.ru

*** Бурятский государственный университет им. Д.Банзарова,
Россия, Улан-Удэ, buldaev@mail.ru

Рассматриваются температурные поля в двухслойных пластинах при периодических температурных воздействиях на одной из поверхностей. Исследуется переход к установившемуся температурному полю. Получено установившееся асимптотическое периодическое температурное поле.

Ключевые слова: *Двухслойная пластина, метод конечных элементов, тепловой поток, периодическое температурное поле, температурные волны, ряд Фурье, обобщенные функции.*

PERIODIC TEMPERATURE FIELD IN A COMPOSITE PLATE

Abiduev P.L.*, Darmaev T.G.***, Buldaev A.S.***

* Buryat State Agricultural Academy,
Russia, Ulan-Ude, apl087@yandex.ru

** Buryat State University named after D.Banzarov,
Russia, Ulan-Ude, dtg@bsu.ru

*** Buryat State University named after D.Banzarov,
Russia, Ulan-Ude, buldaev@mail.ru

The temperature fields in two-layer plates under periodic temperature effects on one of the surfaces are considered. The transition to a steady-state temperature field is investigated. Received installation stopped still asymptotic periodic temperature field.

Keywords: *Two-layer plate, finite element method, heat flux, periodic temperature field, temperature waves, Fourier series, generalized functions.*

Введение

На внутренней поверхности двухслойной пластины задан периодический тепловой поток с периодом T , в то время как другая поверхность поддерживается при постоянной температуре. Из физических соображений очевидно, что через определенное количество циклов воздействия теплового потока, температурное поле на внутренней поверхности выходит на установившийся температурный режим. На основе численного эксперимента проведены исследования переходного процесса к установившемуся температурному режиму. С практической точки зрения представляет интерес оценка времени установления периодического температурного поля.

Далее это же установившееся периодическое температурное поле получено уже асимптотическим путем.

Проводится сопоставление полученного установившегося периодического поля температур с результатами численного эксперимента.

Вывод уравнений

Постановка задачи выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial t_1}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 t_1}{\partial x^2} \quad (0 \leq x \leq h) \quad (1)$$

$$\frac{\partial t_2}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 t_2}{\partial x^2} \quad (h \leq x \leq H)$$

при начальных условиях:

$$t_1(x, 0) = 0 \quad (0 \leq x \leq h) \quad (2)$$

$$t_2(x, 0) = 0 \quad (h \leq x \leq H)$$

и условиях на внешних поверхностях:

$$\lambda_1 \frac{\partial t_1(0, \tau)}{\partial x} = -F(\tau), \quad t_2(H, \tau) = 0. \quad (3)$$

где $F(\tau + nT) = Q(\tau)$, $n = 0, 1, 2, \dots$ - периодический тепловой поток.

На границе раздела слоев ($x = h$) предполагается выполнение условий идеального теплового контакта:

$$\lambda_1 \frac{\partial t_1(h+0, \tau)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial t_2(h-0, \tau)}{\partial x}, \quad t_1(h+0, \tau) = t_2(h-0, \tau) \quad (4)$$

Здесь введены обозначения: $t_i(x, \tau)$, $i = 1, 2$ - поле температур соответственно в первом и втором слоях, τ - время, x - пространственная координата. h , - толщина внутреннего слоя и H - толщина пластины, a_i , $i = 1, 2$ - коэффициенты температуропроводности слоев, λ_i , $i = 1, 2$ - коэффициенты теплопроводности слоев.

Для численного счета использована программа, основанная на реализации метода конечных элементов. Для тестирования программы значения температуры сравнивались с точным решением, полученным при единичном воздействии теплового потока [1]. Пластина аппроксимируется сеткой, состоящей из одного слоя 100 плоских изопараметрических 4-х узловых конечных элементов. На первый слой ($h = H/10$) приходится 60 элементов. Данная сетка оказалась самой оптимальной для сходимости численного решения (численное решение на более грубой сетке (число элементов меньше 100) имеет существенное расхождение с точным решением). Оптимальный шаг по времени, также подобранный для учета быстроменяющегося температурного процесса составил $\Delta \tau = 5 \cdot 10^{-3}$ сек. Численные расчеты проводились до момента времени, необходимого для установления периодического температурного поля. Они показали, что это поле температур устанавливается для заданных нагрузок практически после 5-6 циклов воздействия теплового потока.

Результаты расчета представлены в виде зависимостей от времени температуры внутренней поверхности однослойной (штриховая кривая 1) и двухслойной пластины (рис. 1). Пики кривых за рассмотренный промежуток по времени (100 сек. - это 5 циклов) выходят на некоторый стационарный уровень. Максимальное значение для однослойной пластины составляет 430°C , для двухслойной - 220°C .

Выражение для теплового потока принималось в виде [2]:

$$Q(\tau) = Q_1(1 - \theta)e^{-k_1\sqrt{\tau}} + Q_2e^{-k_2\tau}$$

Периодичность воздействия теплового потока $T=20$ сек.

Константы, использованные при расчетах:

$$Q_1 = Q_2 = 10^7 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}, \quad k_1 = 4,45 \text{сек}^{-1}, \quad k_2 = 132,5 \text{сек}^{-1} \quad a_1 = 1,16 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}, \quad a_2 = 0,16 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$$

$$\lambda_1 = 0,96 \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}, \quad \lambda_2 = 0,13 \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}, \quad \theta = 0,12, \quad h = 0,4 \text{см}, \quad H = 4 \text{см}.$$

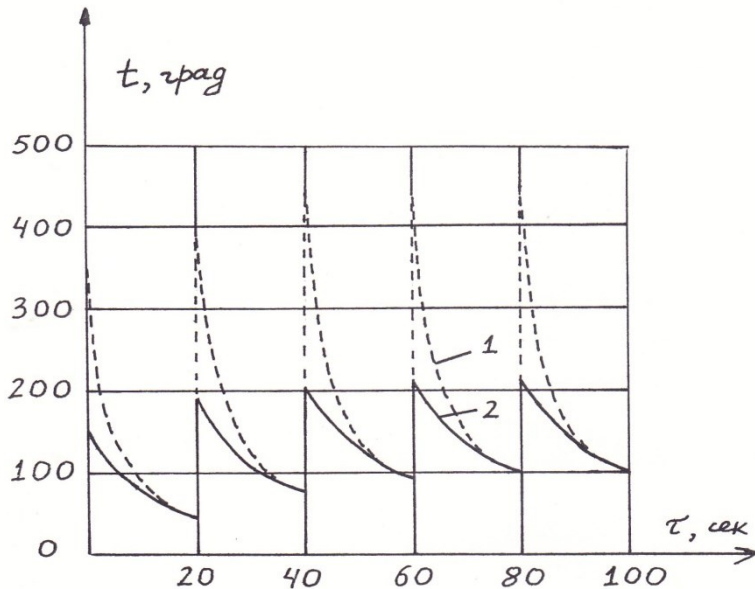


Рис. 1

Это же установившееся периодическое температурное поле далее получим асимптотическим путем, не рассматривая переходный процесс. Воспользуемся методом, основанным на применении обобщенных функций [3,4].

Уравнения (1) запишем в виде:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = \frac{\partial t}{\partial \tau} \left[\frac{1}{a_1} + \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right) S_-(x-h) \right] + \left(1 - K_\lambda \frac{\partial t}{\partial x} \right) \Big|_{x=h} \cdot \delta_-(x-h) \quad (5)$$

Здесь $K_\lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$, $S_-(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$ - асимметрическая единичная функция

$\delta_-(x)$ - дельта-функция Дирака. На внешних поверхностях выполнены условия (3).

При асимптотическом подходе предполагаем, что процесс достаточно удален от начального и влияние начальных условий на распределение температуры отсутствует.

Периодический тепловой поток разложим в ряд Фурье на $[0, T]$.

$$F(\tau) = Q_0 + \sum (a_n \cos w_n \tau + b_n \sin w_n \tau) = Q_0 + \sum (A_n \cos(w_n \tau - \xi_n)) \quad (6)$$

Здесь $A_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$, $\xi_n = \arccos \left(\frac{a_n}{b_n} \right)$, $Q_0 = \frac{1}{T} \int_0^T Q(\tau) d\tau$, $w = \frac{2\pi}{T}$, $w_n = nw$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T Q(\tau) \cos w_n \tau d\tau, \quad b_n = \frac{2}{T} \int_0^T Q(\tau) \sin w_n \tau d\tau, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Решение задачи (5), (3) может быть получено, как суперпозиция решений, соответствующих слагаемым в (6), т.е.:

$$t(x, \tau) = t_0(x) + \sum t_n(x, \tau) \quad (7)$$

Здесь $t_0(x)$ - статическая составляющая установившегося температурного поля, определяется как решение статической задачи теплопроводности с граничными условиями (3) и условием на поверхности раздела слоев (4) и имеет вид:

$$t_0(x) = \begin{cases} \frac{Q}{\lambda_1}(x-h) + \frac{Q}{\lambda_2}(h-H), & \text{при } (0 \leq x \leq h) \\ \frac{Q}{\lambda_2}(x-H), & \text{при } (h \leq x \leq H) \end{cases} \quad (8)$$

Температурные волны $t_n(x, \tau)$ удовлетворяют уравнению теплопроводности (5) и граничным условиям:

$$\lambda_1 \frac{\partial t_n(0, \tau)}{\partial x} = -A_n \cos(w_n \tau - \xi_n), \quad t_n(H, \tau) = 0$$

Решение этой задачи находится как вещественная часть от выражения:

$$v_n(x, \tau) = X_n e^{i(w_n \tau - \xi_n)} \quad (9)$$

Подставляя (9) в (5), получаем следующую задачу для определения $X_n(x)$:

$$\frac{\partial^2 X_n}{\partial x^2} = -i w_n \left[\frac{1}{a_1} + \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right) S_-(x-h) \right] X_n = \left(1 - K_\lambda \frac{\partial X_n}{\partial x} \right) \Big|_{x=h} \cdot \delta_-(x-h) \quad (10)$$

с граничными условиями: $X_n(0) = A_n$, $X_n(H) = 0$ (11)

При таком представлении получаемое решение для параболического уравнения имеет характер погранслоя, поэтому второе граничное условие (11) можно заменить более простым: $X_n(H) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$.

Решая уравнение (10) при граничных условиях (11):

$$X_n = \frac{A_n}{\Delta(0)} \left[\Delta(x) S_+(h-x) + q_{1n} e^{-q_{2n}(x-h)} S_-(x-h) \right] \quad (12)$$

где $\Delta(x) = q_{1n} ch(q_{1n}(x-h)) - K_\lambda q_{2n} sh(q_{2n}(x-h))$,

$$q_{jn} = k_{jn}(1+i), \quad k_{jn} = \sqrt{\frac{w_n}{2a_j}}, \quad j=1,2, \quad S_+(h-x) = 1 - S_-(x-h)$$

i - мнимая единица. Подставляя (12) в (9) и выделяя вещественную часть, определим температурные волны. В первом слое:

$$t_{1n}(x, \tau) = \frac{A_n}{\sqrt{2} k_{1n} D} \left\{ (k_{1n}^2 - k_\lambda^2) [e^{k_{1n}(x)} (\cos(y_{1n}(x) + z_n(\tau)) - e^{-k_{1n}(x)} (\cos(y_{1n}(x) - z_n(\tau))) + \right. \\ \left. + (k_{1n} - k_\lambda k_{2n})^2 [e^{-y_{1n}(x)} (\cos(k_{1n}(x) - z_n(\tau)) - e^{y_{1n}(x)} (\cos(k_{1n}(x) + z_n(\tau)))] \right\} \quad (13)$$

Во втором слое:

$$t_{2n}(x, \tau) = \frac{A_n \sqrt{2}}{D} \left\{ (k_{1n} + k_\lambda k_{2n}) e^{-y_{2n}(x) + k_{1n}h} \cos(-y_{2n}(x) + k_{1n}h + z_n(\tau)) - \right. \\ \left. - (k_{1n} - k_\lambda k_{2n}) e^{-y_{2n}(x) - k_{1n}h} \cos(-y_{2n}(x) + k_{1n}h + z_n(\tau)) \right\} \quad (14)$$

Где $D = e^{2k_{1n}h} (k_{1n} + k_\lambda k_{2n})^2 + e^{-2k_{1n}h} (k_{1n} - k_\lambda k_{2n})^2 + 2(k_{2n}^2 k_\lambda^2 - k_{1n}^2) \cos(2k_{1n}h)$,

$$y_{1n}(x) = k_{1n}(x - 2h), \quad y_{2n}(x) = k_{2n}(x - h), \quad z_n(\tau) = w_n \tau - \xi_n - \frac{\pi}{4}$$

Численные расчеты по полученным формулам представлены на рис. 2 в виде зависимостей от времени температуры внутренней поверхности однослойной (пунктирная линия 1) и двухслойной (пунктирная линия 2) пластины.

Здесь же представлены результаты численного эксперимента: соответственно сплошные линии 3 и 4 для однослойной и двухслойной пластины. Рассмотренный промежуток по времени составил $[0, T]$. Штрих-пунктирная линия соответствует изменению температуры внутренней поверхности двухслойной пластины при первом воздействии теплового потока.

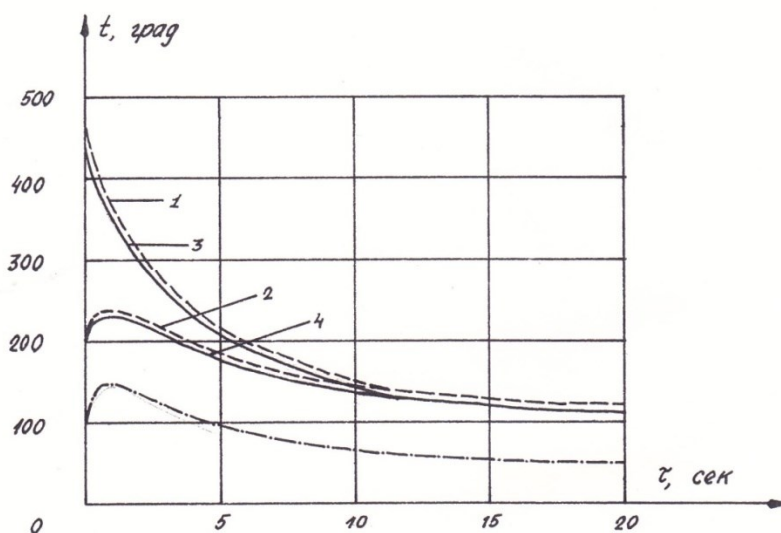


Рис. 2

Небольшое завышение значений температур, полученных по формулам (13), (14) может быть объяснено тем, что при определении температурных волн толщина стенок пластины принималась бесконечной.

Недостатком этих формул (13), (14) является плохая сходимость рядов, представляющих решение. Это связано с плохой сходимостью рядов Фурье (6) в разложении функции теплового потока $F(\tau)$, что может быть объяснено тем, что эта функция на $[0, T]$ испытывает разрыв первого рода и является быстроубывающей.

Заключение

Таким образом, предложены формулы для определения установившихся периодических полей температур в двухслойных пластинах. Численно изучен переходный процесс. Показано, что введение тепловой защиты позволяет значительно снизить температуру поверхности воздействия теплового потока.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ, проект 1.5049.2017/БЧ; Российским фондом фундаментальных исследований, проект 18-41-030005.

Литература

1. Абидуев П.Л., Убодоев В.В. Определение температурного поля в двухслойной плоскости. IV научная конференция с международным участием «Геометрия многообразий и её приложения». Улан-Удэ – оз. Щучье, 27-30 июня 2016 г.
2. Адодин С.М., Манжалеи В.И. О теплопередаче продуктов детонации газовой смеси в камере. // Динамика сплошной среды, в.74. – Новосибирск, 1986.
3. Подстригач Я.С., Ломакин В.А., Коляно Ю.М. Термоупругость тел неоднородной структуры. - М.: Наука, 1989.
4. Владимиров В.С. Обобщенные функции в математической физике. - М.: Наука, 1979.

FREQUENCY RESPONSE COMPENSATION ANALYSIS OF 65NM NMOS TRANSISTOR

© © © ³

¹ – School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia,
Sukhbaatar district, Ulaanbaatar, Mongolia. e-mail: ulzy.lkh@gmail.com

² – School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia,
Sukhbaatar district, Ulaanbaatar, Mongolia. e-mail: battogtokh@seas.num.edu.mn

³ – School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia,
Sukhbaatar district, Ulaanbaatar, Mongolia. e-mail: bolormaa@seas.num.edu.mn

Abstract

In this paper, 65nm NMOS transistor frequency response and its compensation utilizing transistor characteristics based on physical properties is done. As a smallest unit component for nano integrated circuit modeling and compensation of nanotransistor characteristics are essential to analyze. To do that, equivalent model of transistor can be constructed of capacitors, resistors and current source. Admittance matrix is utilized in order to quantitatively analyze the response of NMOS transistor. Therefore, analysis of a frequency response for NMOS transistor based on physical properties utilizing transistor I-V and C-V characteristics is done. In that regard, compensation of frequency response based on physical properties of 65nm NMOS transistor is proposed.

Key words: *NMOS transistor, quasi-static model, physical properties of NMOS transistor, frequency response, frequency compensation.*

Refernces

1. Васильев Н.А, Лобазов В.Ю, Лыпкань В.Н. Анализ физической эквивалентной схемы полевого транзистора с барьером Шоттки в диапазоне сверхвысоких частот: \ Электроника и Микроэлектроника СВЧ., 2018. 401 - 408 с.
2. Operation and Modeling of the MOS Transistor / Yannis Tsividis, (2011).
3. An MOS Transistor Model for Analog Circuit Design / Ana Isabela Araujo Cunha, Marcio Cherem Schneider, and Carlos Galup-Montoro, IEEE Journal of Solid-State Circuits, Vol. 33, No. 10, October 1998.
4. Analysis and Design of Analog Integrated Circuits / Paul R.G, Paul J.H, Stephen H.L, Robert G.M, 5th edition, New York, 2009.

Study on physical properties of dispersed silica

© Tserenjav E¹, Jigmeddorj V², B.D.Lygdenov³, Magvan U⁴, Shavrai P²,
Omoontsoo, G⁵

¹Mongolia, National University of Mongolia, School of Applied Science&Engineering, Laboratory for New Material,

² Mongolia, National University of Mongolia, School of Art&Sciences, Department of Physics,

³ Russia, East Siberian University of Technology and Management, Department of Metallurgy,

⁴Mongolia, National University of Mongolia, School of Engineering & Applied Sciences, Department of Chemistry&Biological Engineering

⁵ Mongolia, Mongolian University of Technology&Science, School of Mechanical Engineering,

E-mail: erdenebatt@seas.num.edu.mn

Annotation

In this paper physical properties as distribution width (Q_x , %) and density (q_x ,%) of colloidal silica dispersed system were defined photon cross correlation spectroscopy (PCCS) at average size as 17.06 nm for D_{50} ,% and area of specific surface as $349.96\text{m}^2/\text{cm}^3$ depending on molar (R_{m2}) optimal ratio of silica stone mineral to alkali ash powder. By X-ray diffraction analysis was determined its change of crystal structure to amorphous state. The results of their kinematic viscosity, liquid density, UV light adsorption inspections show that possibility to produce that colloidal silica by using the wetting and ultrasonic vibration method for that fusible alloy.

Abstract

In this paper physical properties of kinematic viscosity, liquid density, UV light adsorption, particle size distribution with photon cross correlation spectroscopy (PCCS) were studied for colloidal silica sol in various pH valued disperse system by adding the alkali compounds to silica stone powder. The results show that possibility to get the silica bulk as raw material for liquid glass production at molar (R_m) optimal ratio was 2 for silica to alkali metal oxide by using the sol distribution width (Q_x , %) and the density of colloidal suspension depending on pH, density and kinematic viscosity for dissolved solutions', and their UV light absorptivity.

By X-ray diffraction analysis the crystal structure was defined that a transformation of amorphous state in pyro chemically prepared colloidal silica particles. By UV-Vis spectrometric analysis the band gap of electronic transition vibrational fine structure for the absorptivity of R_{m2} type soluble silica suspension was observed at widest value of $\lambda=361$ nm. The experimental results on sol size depending on its distribution width (Q_x , %) and density (q_x , %) for these silicate suspensions were determined the average size of particles as 17.6 nm and area of specific surface as $349.96\text{m}^2/\text{cm}^3$ at R_{m2} to declare practical possibility to produce colloidal SiO_2 particles by using the minerals.

Keywords: colloidal silica, sodium ash, fusion, dispersion system, nanoparticles

1. Introduction

Silicon dioxide (SiO_2) nanoparticles aqueous dispersion is used in broad range of environmental friendly performance products as large variety of industries for biomedicine, food and beverages field. Within this study to produce this dispersed silica particles by the direct fusion of precisely determined ratios of soda ash (Na_2CO_3) and natural silica stone in electric muffle furnace at approx. 1100°C and then it isn't well dispersed typically after wetting [1]–[3].

But for most silica applications especially when being used in coatings to improve scratch

resistance, the silica particles need to be smaller than 40 nm to fulfill this requirement and that particle agglomeration hinders each individual silica particle to interact with the surrounding media. So the stability and agglomeration state of this aqueous dispersion nanofluids are key parameters for their use [4]–[6].

Ultrasonic processing has been used in this experiment to get more effective colloid size, stable and non-agglomerated dispersion system. The dispersed silica colloid particles were measured by using photon cross correlation spectrometer. The minimal particle size was reduced to 17.06 nanometers at D_{50} , % of the test. The area of specific surface (S_v) for R_m as molar optimal ratio of 2 for silica to sodium oxide weight was obtained 349.9 m^2/cm^3 .

2. Experimental

2.1 Material and method

Dispersed silica nanoparticles were prepared by melting process of mixes by certain ratio of grinded powder of local silica stone from Tuv province, Sereglen soum which is located at 47°65'03.72"N, 107°25'22.47"E area with utilization license N.21101 and sodium oxide as from sodium ash, CAS 497-19-8, Sigma Aldrich, Na_2CO_3 . The physics chemical properties were designed as shown at Table 1&2 according to molecule ratio of acid to alkali as silica to sodium oxide weight.

Table 1. Molar mixing designed ratio (R_m) of silica to sodium ash & oxide:

Sample N.	SiO ₂	Na ₂ CO ₃	Na ₂ O	$R_m=SiO_2/Na_2O$
1	10.1	8.1	3.4	3.0
2	10.1	12.2	5.1	2.0
3	6.0	14.5	6.0	1.0

Dispersed silica sols as yield content, density and formula for nanofluids etc. were prepared under their molar ratio (R_m) of the weight as shown in Table 2.

Table 2. Physics chemical characterization for obtained dispersed silica materials from Na_2SiO_3

R_m	Yield (%)	Density (kg/l)	Formula
3.0 – 3.2	25 – 40	1.26 – 1.45	$Na_2O \cdot xSiO_2 + H_2O$ (3.0<x<3.2)
2.0 – 2.6	35 – 46	1.38 – 1.53	$Na_2O \cdot xSiO_2 + H_2O$ (2.0<x<2.6)
1.0 – 1.6	35 – 55	1.38 – 1.70	$Na_2O \cdot x SiO_2 + H_2O$ (1.0<x<1.6)

Chemical composition of the silica stone used in the experiment was shown at the Table 3 by comparing to test results of certified reference material (CRM.N40 testing) and its certified data of CRM.N40 at certificate. Mineral composition of the silica stone was studied by powder X-Ray Diffraction Analysis (XRDA) with an equipment as Siemens, Diffractometer D5000 and results described at Fig.1.

The dispersed colloidal silica was prepared by following steps [7]: as mixing initial components and fusing them to temperature influence as approx.1000°C and wetting by distilled water to transform into liquid state.

The cleaning & non-agglomeration and was done by centrifugal and ultrasonic method [8] with an equipment as 800D Centrifuge at 2000-2500rpm speed and SK – 120DTH Ultrasonic with 900 watt capacity for 15 min each sample. Value of pH for synthesized sol were defined by laboratory pH-meter PH5011. Liquid density of colloidal silica was determined by aerometric method as described

at GOST18481-81 [9] and kinematic viscosity done by viscos meter as described at GOST 10028-81[10]. Absorbivity of UV light for the dispersed nanoparticles in distilled water was determined by s

pectroscopic method using Shimadzu, UV-Vis Recording Spectrophotometer, UV-2401PC, the size, the value of average suspended sol, and the width of particle size distributions etc were defined by photon cross correlation spectroscopic (PCCS) method using Shimadzu, STMPA Nanophox as described at MNS:ISO 13321:2014 standard [11]. This equipment determines the particle size from few nanometer to value of 10mkm at the initial step of precipitation. Test results were calculated by using WINDOX 5 program.

3. Results & discussion

The chemical composition of silica stone which was used in this study shown at the Table 3. X-ray diffraction analysis was performed for both untreated silica stone (Fig.1) and the dispersed silica, which were treated by different ratio for sodium ash at 1100°C for 1h (Fig.2).

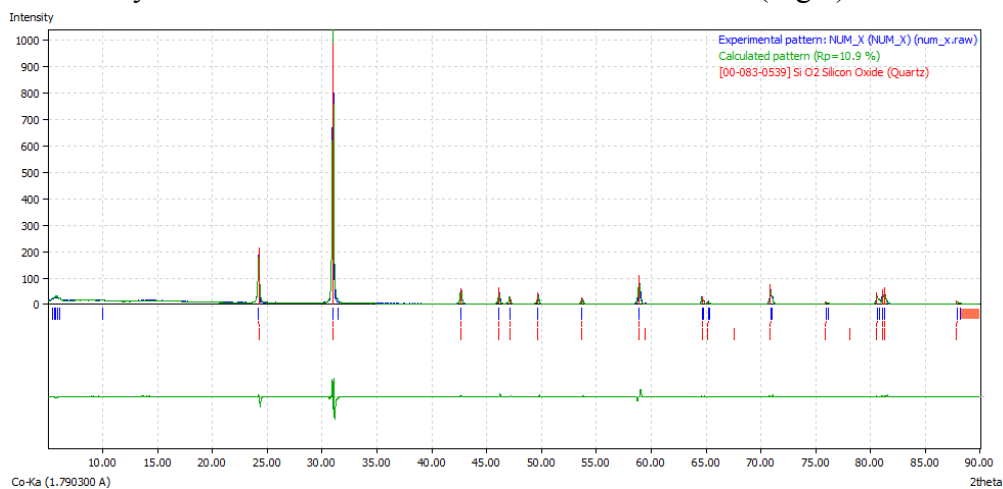


Figure 1. X-ray powder pattern of the silica stone

Table 3. Chemical composition of the silicestone

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe _{tot}	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI
Silicestone	98.56	0.15	<0.005	1.13	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.012	<0.005	0.28
CRM.N40test	87.98	6.15	0.057	0.27	0.08	0.16	0.04	4.51	0.008	0.076	0.57
CRM.N40cert	88.20	6.18	0.058	0.261	0.11	0.15	-	4.23	-	0.077	-

Measurement of all these properties provides information about the colloidal state of nanofluids. Here the most important variable was the solid content. X-ray diffraction intensive peaks at Fig1 as corresponding to quartz crystal of silica were disappeared and decreased their reflection intensity at Fig2 because of that dispersed from the surface of colloidal amorphous silica phase at x-ray pattern with sodium carbonate phase after drying this low melting alloy at elevated temperature by distilled water (see Fig2).

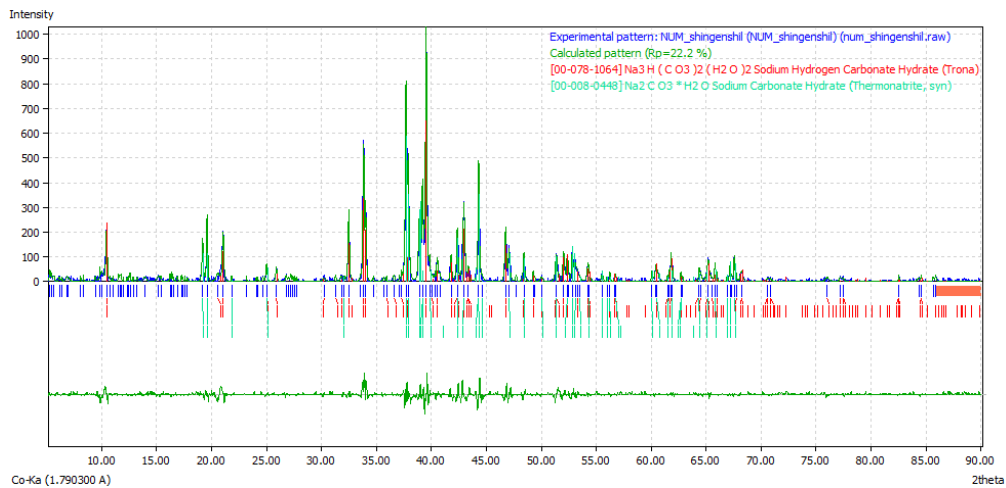


Figure 2. X-ray pattern of colloidal silica sol with of sodium ash

By X-ray diffraction analysis at the Fig 2, the strong peak of quartz crystal was disappeared at $2\theta = 31.8^\circ$ except the pattern of sodium ash and that confirmed its complete transition to amorphous state for this pyro chemically prepared colloidal silica particles. Behind it, pH value of the medium can be used as important factor for the stability of system to control it and as a driving force in electric chemistry [12]. So value of pH and density (ρ , g/ml), kinematic viscosity (μ), absorbed spectroscopy investigations for UV light on synthesized each colloidal silica samples was measured and shown at Table 4 and Figure 3.

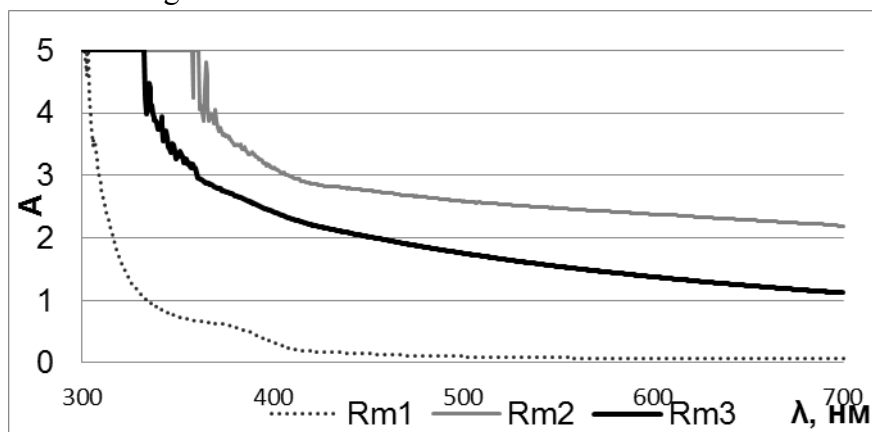


Figure 3. Absorbed UV spectrum of colloidal silica sol

Table 4. Study on molar ratio dependence of pH, density, viscosity and UV_{abs} for colloidal nanofluids

R_m	pH	ρ , g/ml	μ , $\text{Pa}\cdot\text{s}$	UV_{abs} , nm
1	13.53	1.08	226.62	303
2	12.94	1.09	307.85	361
3	12.3	1.035	576.08	333

The band gap of electronic transition vibrational fine structure for the absorptivity of UV-Vis spectra at widest value of $\lambda=361$ nm area was observed for R_{m2} type soluble silica suspension. These results were shown that dispersions can be used as is, or diluted with suitable (compatible) solvents as suspensions of nanoparticles in water. These dispersions of nanoparticles in can sometimes settle upon storage, in which case they can be mixed (shake up) before use and that colloidal silica as raw material for water glass production as optimal at molar ratio R_{m2} for silica to alkali metal oxide. In addition this dispersed phase cannot dissolve in dispersion medium of water

therefore negative charges were observed while their aging time and dispersion was controlled photon cross correlation spectroscopy for achieved by ultrasonic treatment. The experimental results for particle size of the dispersed silica sol depending on its distribution width (Q_x , %) and density of colloidal suspension (q_x , %), and coefficient of regression (r^2) for linear equation for all samples shown in Fig4 were described at Table 5 in detail.

Table 5. Average size (X_{nm} , %), density (q_x), area (Q_x , %) and coefficient of regression (r^2) of particle size distribution width for nano dispersed colloidal silica

R_m	$D_{nm}, \%$						$S_v,$ m^2/cm^3	Slope, $\sigma_g = X_{84}/X_{50}$	$\alpha = \sigma_g / X_{50}$	r^2	SMD, nm	VMD, nm
	10	16	50	84	90	99						
1	37.	39.	43.	49.	50.	56.5	137,58	1.12	0.03	0.98	43,61	44,15
	8	2	9	2	9							
2	16.	16.	17.	17.	18.	18.8	349,96	1.04	0.06	0.97	17,14	17,16
	5	6	1	7	1							
3	37.	39.	44.	53.	53.	60.9	135.05	1.19	0.03	0.96	44.43	45.22
	6	2	8	3	4							

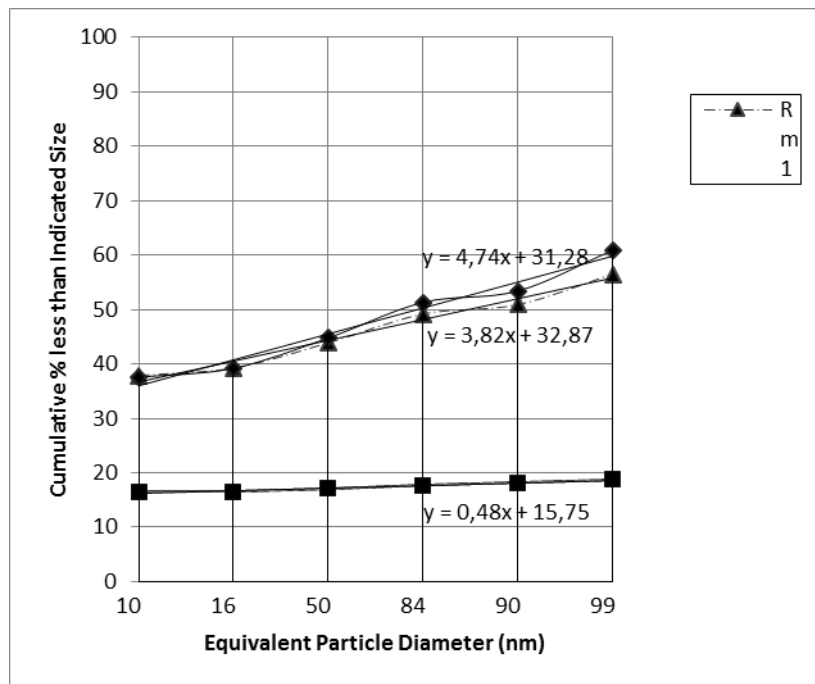


Figure 4. Colloidal silica particles' distribution statistical curve by cumulative percent

The mass median diameter as D_{50} were for $R_{m1}=43.9nm$, $R_{m2}=17.1nm$, $R_{m3}=44.8nm$ as shown at Fig.4 & Table 5. Concerning the influence of the solid content, pH and salt concentration results were declared that minimal average size of colloidal silica the area of specific surface were as $349.96m^2/cm^3$ at R_{m2} . So the molar optimal ratio to produce colloidal SiO_2 particles was concluded to 2 when use sodium carbonate to process the natural silica stone minerals.

Conclusion

Colloidal silica was produced by pyro chemical of silica stone as an abundant mineral of Mongolia with molar different ratios of sodium ash at $1100^\circ C$. The synthesis parameters, such as molar ratio of mixing, fluid density and size of colloid particles were optimized.

X-ray powder diffraction of colloidal silica was disappeared the crystal peak of quartz peak at $2\theta = 31.8^\circ$ and UV-vis. spectrum the band gap vibration of electronic transition was observed at the widest value of $\lambda = 361$ nm area for R_{m2} type soluble silica suspension.

Colloid silica nanoparticles at the optimized parameters of R_{m2} were confirmed by PCCS inspection with the area of specific surface of up to $349.96 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. The average size of the colloidal silica particles was 17.6 nm at D_{50,%} value and coefficient of regression for linear equation as 0.97 and with 1.04 slope.

These findings seems to be extremely important for the industry to produce colloidal SiO₂ particles by using that silica stone and sodium ash minerals in practice at given area.

Acknowledgement

The authors kindly appreciate the support of National University of Mongolia, to fund of advanced technology promotion for the project as P2016-1218, “*Getting method of soluble silica for leather processing industry from abundant silicate minerals of Mongolia*” and the colleagues of Laboratory for New Materials at Dept. of Chemistry & Biological Engineering, School of Engineering & Applied Sciences.

References

1. F. Neville, A. Mohd. Zin, G. J. Jameson, and E. J. Wanless, ‘Preparation and Characterization of Colloidal Silica Particles under Mild Conditions’, *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 7, pp. 940–942, Jun. 2012.
2. Y. Kobayashi *et al.*, ‘Fabrication of quantum dot/silica core-shell particles immobilizing Au nanoparticles and their dual imaging functions’, *Appl. Nanosci.*, vol. 6, no. 3, pp. 301–307, Mar. 2016.
3. J. L. Bitter, G. A. Duncan, D. J. Beltran-Villegas, D. H. Fairbrother, and M. A. Bevan, ‘Anomalous Silica Colloid Stability and Gel Layer Mediated Interactions’, *Langmuir*, vol. 29, no. 28, pp. 8835–8844, Jul. 2013.
4. A. M. Buckley and M. Greenblatt, ‘The Sol-Gel Preparation of Silica Gels’, *J. Chem. Educ.*, vol. 71, no. 7, p. 599, Jul. 1994.
5. Y. Hoshikawa, H. Yabe, A. Nomura, T. Yamaki, A. Shimojima, and T. Okubo, ‘Mesoporous Silica Nanoparticles with Remarkable Stability and Dispersibility for Antireflective Coatings’, *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 12–14, Jan. 2010.
6. P. K. Sekhar and S. Bhansali, ‘Growth of Silica Nanowires’, in *Encyclopedia of Nanotechnology*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, pp. 1404–1427.
7. R. Mondragon, J. E. Julia, A. Barba, and J. C. Jarque, ‘Characterization of silica-water nanofluids dispersed with an ultrasound probe: A study of their physical properties and stability’, *Powder Technol.*, vol. 224, pp. 138–146, Jul. 2012.
8. J. A. Serrano-Ruz *et al.*, ‘Synthesis of colloidal silicon and germanium nanoparticles by laser ablation of solid Si and Ge targets in ethanol’, *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 1, p. 015038, Jan. 2018.
9. GOST 18481-81, ‘ГОСТ 18481-81 Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, 4), ГОСТ от 02 июня 1981 года №18481-81’. [Online]. Available: <http://docs.cntd.ru/document/1200003855>. [Accessed: 25-Jun-2019].
10. GOST 10028-81, ‘ГОСТ 10028-81 Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия (с Изменениями N 1, 2), ГОСТ от 19 мая 1981 года №10028-81’.
11. MNS:ISO 13321, ‘LIST OF STANDARDS CLASSIFIED BY SUBJECT - PDF Free Download’. p. 131, 2017.
12. B. Tang, C. Wu, M. Qiu, X. Zhang, and S. Zhang, ‘PEG/SiO₂-Al₂O₃ hybrid form-stable phase change materials with enhanced thermal conductivity’, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 162–167, Mar. 2014.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО ПРОДУКТАМ ГОРЕНИЯ УГЛЯ

© **J.Vanchinkhuu¹, E.Bayanjargal², Ts.Erdenebat³, O.Gerelmaa¹**

¹ - Кафедра физики, Факультета науки, Монгольского государственного университета. Их сургуулийн гудамж-1, г.Улаанбаатар 14201, Монголия. e-майл: j.vanchinkhuu@num.edu.mn

² - Аналитическая лаборатория, Отдел материаловедения, Институт физики и технологии, Академия Наук Монголии. e-майл: e.bayanjargal@ipt.ac.mn

³ - Лаборатория новых материалов, Факультета прикладной науки и техники, Монгольского государственного университета., Монголия, E-mail: erdenebatt@seas.num.edu.mn

Продукты сгорания в области дугового разряда, такие как сажа и зола, были проанализированы с использованием различных методов и методов анализа. Определены некоторые физические свойства частиц сажи и золы от сжигания угля. (i) Элементный анализ на поверхности макрочастиц был сделан для сажи и золы, и были определены элементы в них. В спектре золы преобладают негорючие элементы, однако они редко встречаются в саже. (ii) Результаты морфологического анализа частиц сажи с использованием SEM и BET показывают, что они имеют тенденцию иметь большую свободную поверхность и объем пор. Размер пор в частицах сажи и золы уменьшается с увеличением их диаметра. Частицы золы определяются как плохой пористый материал в результате исследования. Круглость и округлость сажи выше, чем у частиц золы.

Ключевые слова: сажа, зола, форма частиц, распределение по размерам, пористый материал, морфологическая характеристика, анализ частиц.

RESULTS OF MORPHOLOGICAL ANALYSIS ON PRODUCTS FROM COAL COMBUSTION

© J.Vanchinkhuu¹, E.Bayanjargal², Ts.Erdenebat³, O.Gerelmaa¹

¹*Department of Physics, School of Science, National University of Mongolia*

²*Analytical laboratory, Division of Material Science, Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Science*

³*Laboratory for New Material, School of Applied Science&Engineering, National University of Mongolia, Mongolia,
j.vanchinkhuu@num.edu.mn*

Products from combustion in arc discharge region such as soot and ash have been analyzed by using various techniques and analyzing methods. The some physical properties of particulates of soot and ash from coal combustion are determined. (i) The elemental analysis on particulate surface was done for soot and ash and elements in them were determined. Noncombustible elements are dominated in spectrum of ash, however they encounter rarely in soot. (ii) The results from the morphological analysis on particulates of soot by using SEM and BET show that they tend to have large free surface and pore volume. The size of pore in soot and ash particulates decreases with their diameter. The ash particulates are inferred as poor porous material from result of study. The circularity and roundness of soot is higher than ash particulates.

Keywords: *soot, ash, shape of particulates, size distribution, porous material, morphological characterization, particulate analysis.*

Introduction

There are many research results determined the structural features and properties of particulates in soot [1, 2] and ash [2, 3]. Since soot and ash are products from combustion and they become the main factor for local and global air pollution, they have been studied in many sides and vast information on their properties have been taken in last decades [1-5]. The soot particulates are unwanted result from incomplete combustion, whereas the ash is inevitable consequence of combustion of fuel source. The structure of soot and ash particulates has been studied past few decades since their potential usage in application [6-8]. These products are in powder form of dispersed particulates, size of which ranges in nano- and micro level. Nanosized materials with dispersed structures are expected to find various novel applications. The unique and special property of nanostructured materials will provide new opportunities for the development of new technologies. Particulates constituting soot and ash are apparently porous. Porous material can be understood as a particular composite with discrete phase represented by voids. The main characteristics determining a porous material are its porosity, which is a ratio between the volume of voids and the total volume, and pore-size distribution giving frequencies of various sized voids. Porosity can have an influence on the physical chemical properties of the material. For identifying characteristics, particle size and pore size distribution measurements are required. This article deals with particle size of ash and soot, bulk residual particulates, and pore size distributions of soot and ash measurements using image analysis. The objective of this study is to determine the porosity and morphological features of soot and ash produced from the combustion in discharging region by using modern analytical techniques such as scanning electron microscope (SEM) and Porosimeter.

Sampling

Soot is collected on the surface located on the way of smoke from combustion in discharging region in result of inertial and condensation settlement. The amount of soot settled on collecting surface depends on distance from burning region. When the collecting surface is close to discharging region, soot on surface is burned out completely. The soot settled on surface of each section was removed and collected for investigation. During the combustion, ash falls down and these were collected for analysis.

Instrumentation and technique

The measurements for porosity and surface analysis of samples were carried out using the apparatus Porosimeter ASAP 2020 V3.01 H (adsorptive porosimetry) at temperature 77K. The surface area was determined by Brunauer- Emmett-Teller (BET) adsorption isotherm calculation. For plotting the graphs we were used Mathematica functional software. The interpretation of the isotherm reveals details about average pore size and shape. Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) method was employed for calculating the pore size distribution.

Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis (SEM/EDS) is a valuable tool for analyzing single particulates as well it is a powerful tool to study morphology of samples in the micro-

and nanofabrication. The images taken on this device provides useful information on the morphology, elemental composition, porosity and particle density of particulates under investigation and also enables us a better insight about the particulates. The samples were applied to sample holders with an adhesive carbon tape and measurement was carried out. The electron beam was operated at 5.0, 10.0, 15.0 kV and images were gathered at different value of magnification on the working distance 0.56 μm .

The data for morphological analysis and size distributions was taken by using the *Imagej* (FIGI) a public domain Java image processing program on Windows 10 platform from the SEM images. The target number can be counted from SEM image in reliable manner as following the procedure in Ref [9]. This procedure urges to modify the contrast of image. In order to take correct morphological parameters the images have to be preprocessed before the particle size and the pore-size assessment. In preprocessing, the contrast of the image must be modified as well playing with color balance and brightness. Image processing is important because it can improve the appearance of the image. In obtaining clear binary image or thresholding, filtering may have significant role. The quantitative results of morphological analysis were also calculated by using Mathematica software. This software enables to easily identify the analytical expressions of distribution function. We used several images of one sample for morphological analysis.

Results, discussions and conclusions

BET nitrogen sorption

The specific surface area and pore distribution of soot particles are important physical properties for particulate matter. The specific surface area and pore volume could significantly affect their adsorption properties and toxicity, vice versa on elemental composition. The results BET analysis can be viewed in Table 1. Specific surface area of soot are ranged from 192.5 to 260.9 m^2/g , but specific surface area of ash are from 2.12 to 3.158 m^2/g .

Table 1. Results of BET analysis

Surface area	Ash	Soot	Pore Volume	Ash	Soot	Pore Size	Ash	Soot
Single point surface area at $P/P_0 = 0.221228431$, m^2/g	2.0817	195.07	Single point adsorption total pore volume of pores less than 821.517 \AA diameter at $P/P_0 = 0.975856344$, cm^3/g	0.0045	0.1192	Adsorption average pore width (4V/A by BET), \AA	85.57	24.72
BET Surface Area, m^2/g	2.1237	192.95	t-Plot micropore volume, cm^3/g	0.0005	0.0476	BJH Adsorption average pore diameter (4V/A), \AA	576.18	67.31
Langmuir Surface Area, m^2/g	3.1584	260.09	BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 \AA and 3000.000 \AA diameter, cm^3/g	0.0355	0.1071	BJH Desorption average pore diameter (4V/A), \AA	310.89	60.31
			BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 \AA and 3000.000 \AA diameter, cm^3/g	0.0360	0.1068			

Plots of the pore area versus particle size are presented in Fig. 1. From this figure it is evident that most of the pore area resulted from pore diameters between 2 and 70 nm. This indicates that small particulates are more porous than bigger ones. The pore volumes versus pore diameter are presented in Fig. 2. This tells us that specific volumes decrease on increasing pore diameter in middle region.

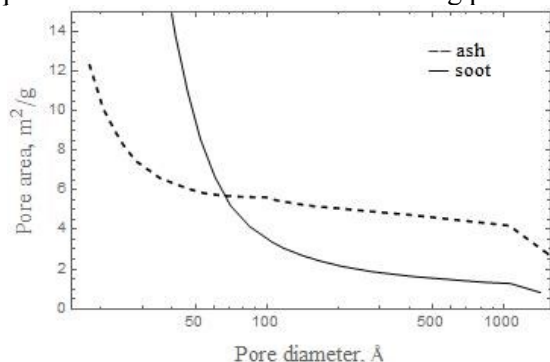


Fig 1. BJH Adsorption Cumulative Pore Area for ash and soot

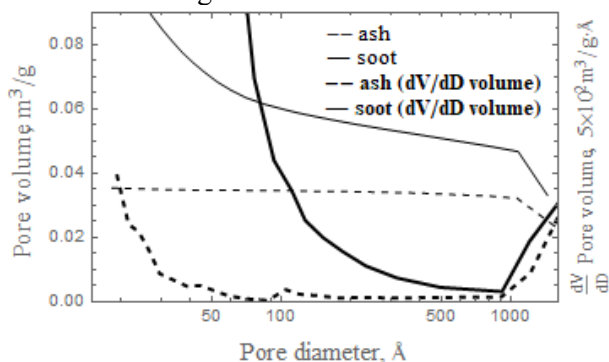


Fig 2. BJH Adsorption Cumulative Pore Area for ash and soot

Particle size and pore size

We have used SEM (Hitachi SU8010) for identifying the size of particulates and pore sizes on them. The typical SEM raw images of soot and ash from combustion were shown on Fig. 3, 4. The probability distribution function (PDF) in Feret's diameter of soot particulates is shown in Fig. 5. The distribution of diameter for soot is given in Fig. 6. Comparing these graphs, one can conclude that soot particulates are bigger than that of ash. The probability density of size for either ash or soot particulates is governed by Frechet distribution function. The diameter of ash particulates in our ash samples doesn't exceed 5.0 μm . This says that most of ash particulates range in 0.25-1.3 μm in diameter. The maximum of the distribution corresponds to 0.45 μm for ash and 3.5 μm for soot. The diameter of soot particulate can reach to 35 μm .

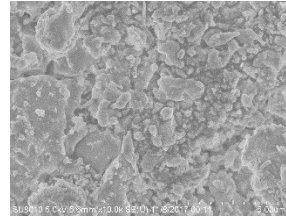
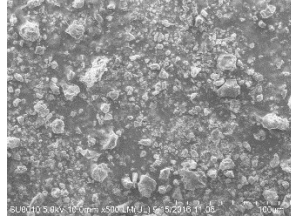


Fig 3. Raw SEM image of ash particulates

Fig 4. size distribution of soot particulates

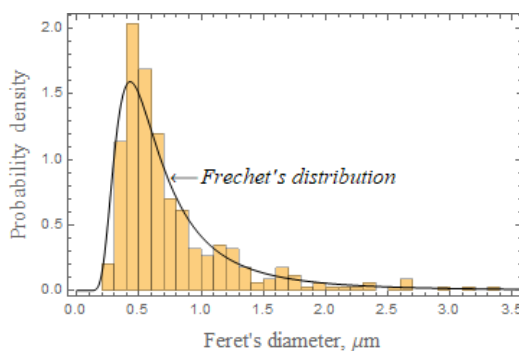


Fig.5 PDF for size of ash particulates

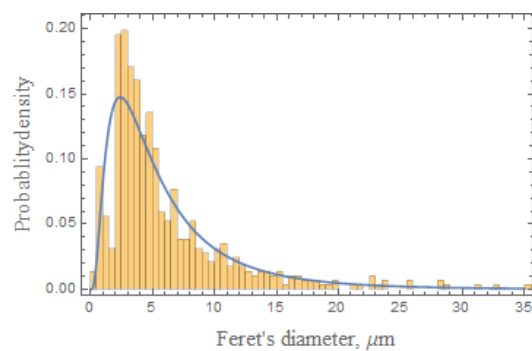


Fig.6 PDF for the size of soot particulates

Pore size distributions of ash and soot were shown on Fig. 7, 8. The PDF of pore diameter in soot is governed by Weibull distribution, whereas that in ash is given by Frechet distribution. The pore diameter in ash particulate ranges in several nanometers, but it is in order of 0.5 μm for soot. This result implies that soot is more porous than ash.

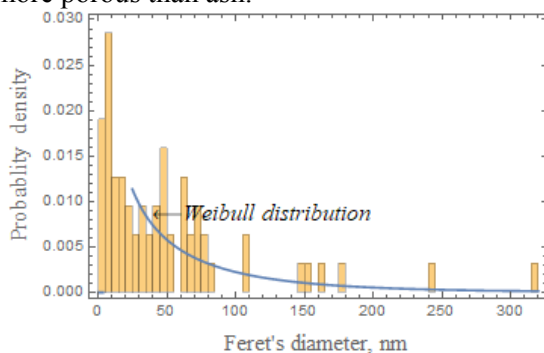


Fig. 7 PDF for diameter of pores in ash particulate

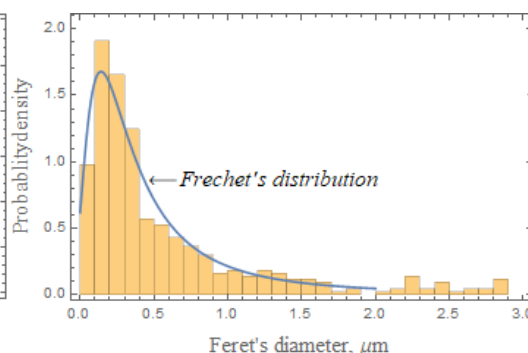


Fig.8 size distribution of pores in soot particulates

These results are fairly similar to that of BET analysis. The determined most probable value of pore diameter for ash particulate converges to 10nm and this tells us most of pore volume in ash is done by small sized particulates. For soot particulates, the most probable value of pore diameter on them exists in range 0.50 μm .

Unusual components in soot and ash

One can encounter particulates of unusual shapes in ash samples. The residuals in ash are in various form of shape as regular or correct geometrical form and irregular or like fractals. We show the images of residual ash on Fig 9 and EDX spectrum as representation. Some types of residuals are really porous (Fig. 9). The average pore size on is measured as 10 μm . The pores on this residual are the result evaporation and combustion of organic materials and incombustible constituents build up the skeleton.

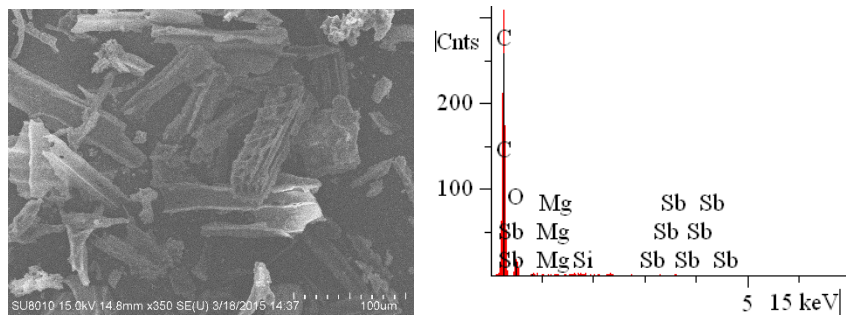


Fig. 9 SEM image of unburnt regular shaped residuals in ash and its EDX spectrum.

Soot contains some amount of spherical particulates. The raw image and the size distribution for this type of particulates are shown on Fig. 10. The result of EDX analysis (Fig.10c) confirms that it contains inorganic compounds. The particulates of this component tend to have almost spherical form (Fig.10a). The size of spherical shaped particulates is in range of 0.12-14 μ m. The size distribution of spherical residual particulates is shown on Fig. 10b This component may be related to fly ash formed due to combustion in high temperature discharge region.

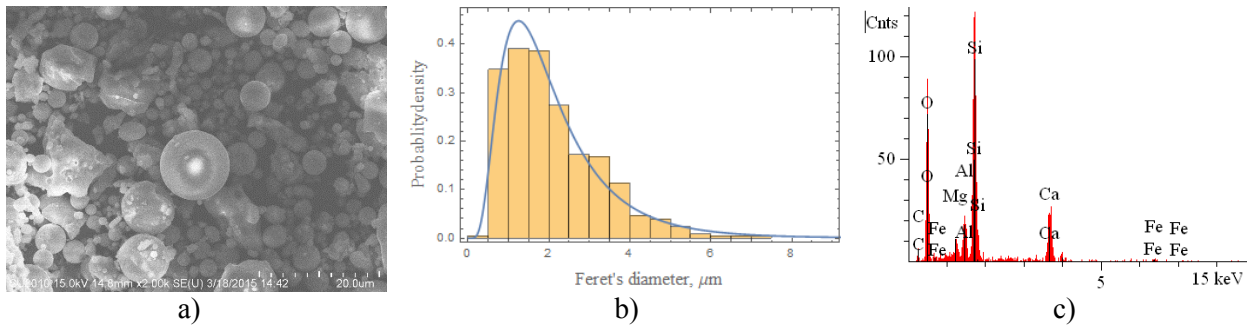


Fig. 10. a) Spherical particulates in ash, b) PDF for size of spherical ash particulates, c) EDX spectrum of spherical particulates.

Shape analysis of particulates

The shape of particulates in samples is different each other. We considered the circularity and the roundness of particulates as shape descriptors and determined them for soot and ash particulates. The circularity is determined by area and perimeter of a particulate as the ratio $4\pi \times \text{area}/\text{perimeter}$, whereas the roundness is defined as $4 \times \text{area}/[\text{major axis}]^2$. The probability density for shape descriptors of samples are shown on Fig. 11, 12.

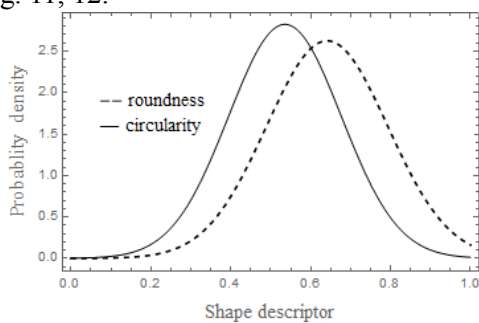


Fig. 11 Probability density of shape descriptors for ash particulates

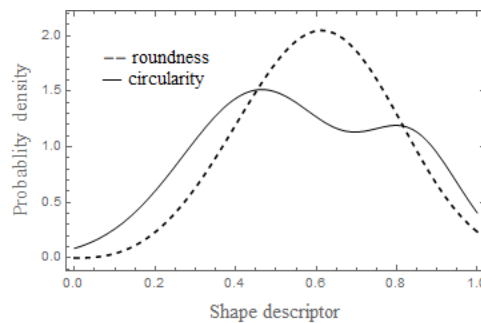


Fig. 12 Probability density of shape descriptors for soot particulates

From the distributions, the roundness of particulates in soot is more uniform, but this descriptor is poor for ash particulates. As for circularity, soot particulates are more circular than ash. Also the ash particulates obtain mainly sharp end form, but soot has more rounded and the sharpness is poor. This result enables us to identify and distinguish particulates. As well, this result confirms that soot particulates are grown from primary particle. At the end we notice that there are weak negative correlation between circularity and diameter of particulates and the value of correlation coefficient is equal to -0.658 for soot and -0.347 for ash particulate.

Acknowledgements

This work is supported by the fundamental research project titled “Study of materials from discharging processes” (No. ScFr 2019/18), financed by the Mongolian Foundation for Science and Technology.

References

1. A.Santamaria *Combustion and Flame* 157 (2010). 33–42.
2. A.Liati, et al., (2012). *Journal of Nanoparticle Research*. 14. 1224. 10.1007/s11051-012-1224-7.
3. M.Khan, et al., (2014). *Ionics*. 20. 353-362. 10.1007/s11581-013-0980-4.
4. J.Vanchinkhuu, et al., (2016). *Вестник Бурятского Государственного Университета Химия. Физика, Вып. 2-3, 18-25.*
5. B.Apicella, et al., (2016). *Fuel*. 201. 10.1016/j.fuel.2016.11.049.
6. F.Liu, et al., (2010). *Morphology Study by Using Scanning Electron Microscopy. Microscopy: Science, Technology, Applications and Education.*
7. K. Popov, et al., (2016). *Composition and structure of the mineral and combustion residues of high-ash coal. Coke and Chemistry*. 59. 82-86.
8. J.Vanchinkhuu et al., (2017). *Solid State Phenomena, Vol. 288, pp 71-78*
9. C.Chiley, et al., (2017). *International Journal of Science, Technology and Society*, 5(4): 131-140

XRD QUANTITATIVE ANALYSIS OF CARBON PRODUCT EMERGED BY UNDERWATER DC ARC-DISCHARGE METHOD

© E. Bayanjargal¹, J. Vanchinkhuu², M. Otgonbaatar²

¹Analytic Laboratory, Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Science

²Department of Physics, School of Science, National University of Mongolia, Ulaanbaatar

Email: e.bayanjargal@yahoo.com

Abstract

Our previous study showed that deposition on cathode obtained by underwater DC arc-discharge process consists of three mean structural elements of a carbon product, particularly, micro particulates of gigantic size, long narrow linear parts and almost spherical tiny parts. This study also determined that their number fraction in unit volume is 5% for the gigantic parts, 36% for the linear parts and 59% for the tiny particulates, respectively [1]. In this study, we aimed to estimate the weight fraction of crystalline phases in the carbon product by using the XRD method and CARBON XS program based on Shi model which takes into account disorder and stacking faults in a graphite structure. The agreement factor indicates that quality of refining the XRD pattern was achieved sufficient small value. As the study, it was observed that the total probability of 2H and 3R stacking decreases from 77.69% to 48.98% whereas the probability of random shift stacking faults increases from 22.31% to 51.02% in the structure of the carbon product as compared to these parameters belongs to graphite structure. In the XRD pattern, the character of linear and tiny parts in the deposition is shown up by the effect of strain in sequenced carbon layers, and the gigantic parts exhibit the characteristic peaks of graphite structure.

Keywords: weight fraction of crystalline phases, underwater DC arc-discharge, cathode deposition, carbon product, hexagonal 2H stacking, rhombohedral 3R stacking, random shift stacking faults, graphite, graphitic carbon, Shi model, coherent length.

Introduction

The crystal structure of graphite consists of series of layers of carbon atoms, which form the 2D hexagonal network of graphene layers. These layers are stacked either in the ABAB sequence for the hexagonal 2H structure or in the ABCABC sequence for the rhombohedral 3R structure. Normally, highly ordered structure of graphite has the hexagonal 2H stacking of carbon layers, but even high quality graphite still contains a non-negligible fraction of the rhombohedral 3R phase. X-ray diffraction is a standard method for investigating the microscopic structure of graphitic carbon materials. However, conventional Rietveld refinement cannot reveal the reliable structural information due to a combination of several effects such as penetration dept of X-ray, fluctuation of interlayer spacing, in-plane lattice constant, random shifts stacking faults between adjacent carbon layers resulting in anisotropy broadening and asymmetric profile of Bragg's peak. The broadened peaks with low intensity belongs to planes e.g. (100/101) and (112) reveals the characteristic of random shift stacking faults resulting in strain in structure of graphitic carbon [2]. For this reason, H. Shi et al., (1993) introduced a structural model that incorporates the disordered and stacking faults of the adjacent carbon layers in order to solve the mentioned effects above. This article addressed to estimate the weight fraction of crystalline phases in the structure of carbon product obtained in [1] by means of the XRD method and CARBON XS program based on the Shi model.

The disordered graphite model and CARBON XS

As mentioned in [2], Shi considered a two-layer model to describe the structure of graphitic carbon. In this model, an ideal and rigid AB stacking sequence forms a primary building block of the structure as illustrated by Fig-1. Then the blocks are stacked as follows:

1. A random shift between adjacent blocks with probability P_{RS} for accounting the stacking faults with a random translational component in basal plane (turbostratic stacking)
2. A registered shift between adjacent blocks with probability P_{3R} for describing the ABCABC stacking faults with a fixed translational component (rhombohedral 3R stacking)
3. No shift at all between adjacent blocks with probability $P_{2H} = 1 - P_{3R} - P_{RS}$ for giving ABAB ordered stacking (hexagonal 2H stacking)

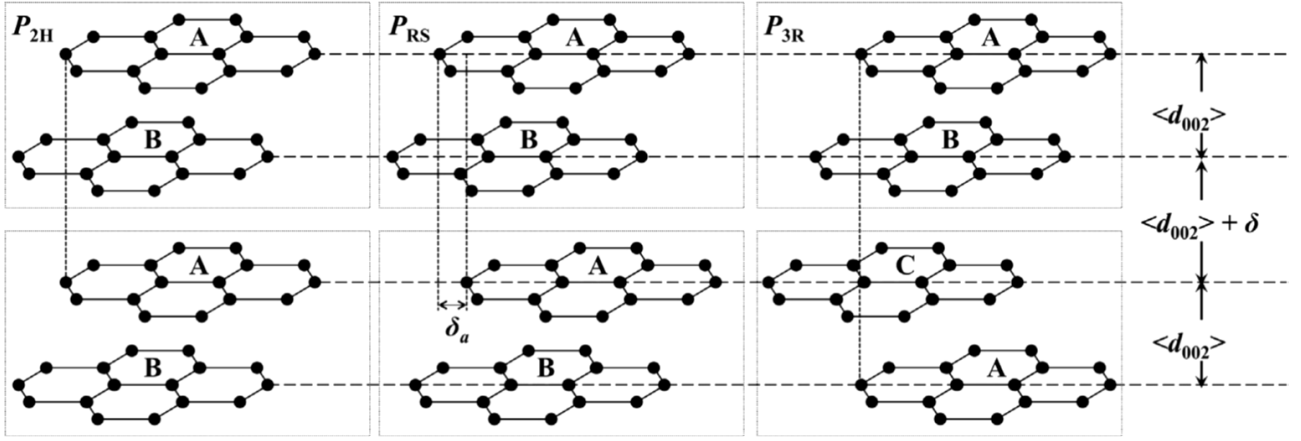


Fig. 1. Schematic drawing of three stacking sequences of hexagonal carbon planes of characteristic graphite structure. The dotted squares illustrate the two-layer units assumed by the model of Shi et al. (1993). The parameter δ is defined as $\delta = d_{002} - \langle d_{002} \rangle$ and can take positive or negative values. δ_a is related to the probability of random shift stacking faults P_{RS} [2].

For $P_{RS} = 0$, $P_{3R} = 0$, $P_{2H} = 1$, this model produces the ABAB stacking sequence for the hexagonal 2H structure, whereas when $P_{RS} = 0$, $P_{2H} = 0$, $P_{3R} = 1$, the ABCABC stacking sequence for the rhombohedral 3R structure is obtained. As already mentioned, the stacking faults result in strain in graphite structure and thus fluctuations of the interlayer spacing lead to broadening of all (00l) peaks. The model assumes a Gaussian distribution of the lattice parameter along the c-axis around the average interlayer spacing $\langle d_{002} \rangle$ with fluctuation of $\delta = d_{002} - \langle d_{002} \rangle$, characterized by the standard deviation of $\sigma = \sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$.

$$P(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

According to [3, 4], the probability of random shift stacking faults P_{RS} is directly related to δ_a , the fluctuations of the in-plane lattice constant a , through the Gaussian distribution:

$$1 - P_{RS} = \exp\left[-2\left(\frac{\delta_a}{\langle a \rangle / 2\pi}\right)^2\right] \quad (2)$$

This expression appears slightly different from the one in [4] because here the d_{110} is substituted by $\langle a \rangle / 2$. Note that because of the presence of the fluctuations in the in-plan lattice constant a , it was used $\langle a \rangle$ to make it consistent with $\langle d_{002} \rangle$ in [2]. Besides the average lattice constants $\langle d_{002} \rangle$ along c-axis and $\langle a \rangle$ in the in-plane, the model introduces two different characteristic lengths. One of these is L_c along the c-axis and second one is L_a in the in-plane. The characteristic length quantifies the crystallite volume which X-ray are diffracted coherently. This assumption is explained by the anisotropy of the graphite structure and thus offers additional flexibility as compared to the Rietveld method which provides only one average crystallite size. From L_c and $\langle d_{002} \rangle$, it can deduce the average number of layers stacking in the coherent regions, $M = L_c / \langle d_{002} \rangle$. This structural model introduced above had been incorporated in a refinement program CARBON XS by Shi and co-workers. In addition to the parameters of the model, CARBON XS also includes corrections for the X-ray polarization, the Lorentz factor, sample preferred orientation and an isotropic temperature (Debye-Waller) factor. The influence of the penetration depth of X-ray on both the peak position and shape is corrected by the effect found for standard sample powder.

Sample preparation and experiment

For XRD analysis, we ground the cathode deposition obtained in [1] into fine powder using agate pestle, and then the powder sample was mounted on a glass holder with dimension of $16\text{mm} \times 2\text{mm}$. The XRD pattern of the sample was measured in the range of $15^\circ - 110^\circ$ with scanning speed of 0.25 deg/min using X-ray

tube with Cu anode operating in 30mA and 40kV. The graphite rod was directly ground into fine powder with agate pestle, and then it was measured in the similar condition of the XRD analysis.

Result and discussion

The XRD patterns of each sample were refined with CARBON XS program according to 2 layer stacking model of Shi. The XRD patterns were shown in Fig-2(a-d). During the refinement, the agreement factor indicates the quality of refining the XRD pattern was achieved sufficient small value. It is illustrated by difference given in Fig-2a, which has been decreased significantly in the range of $30^\circ - 110^\circ$.

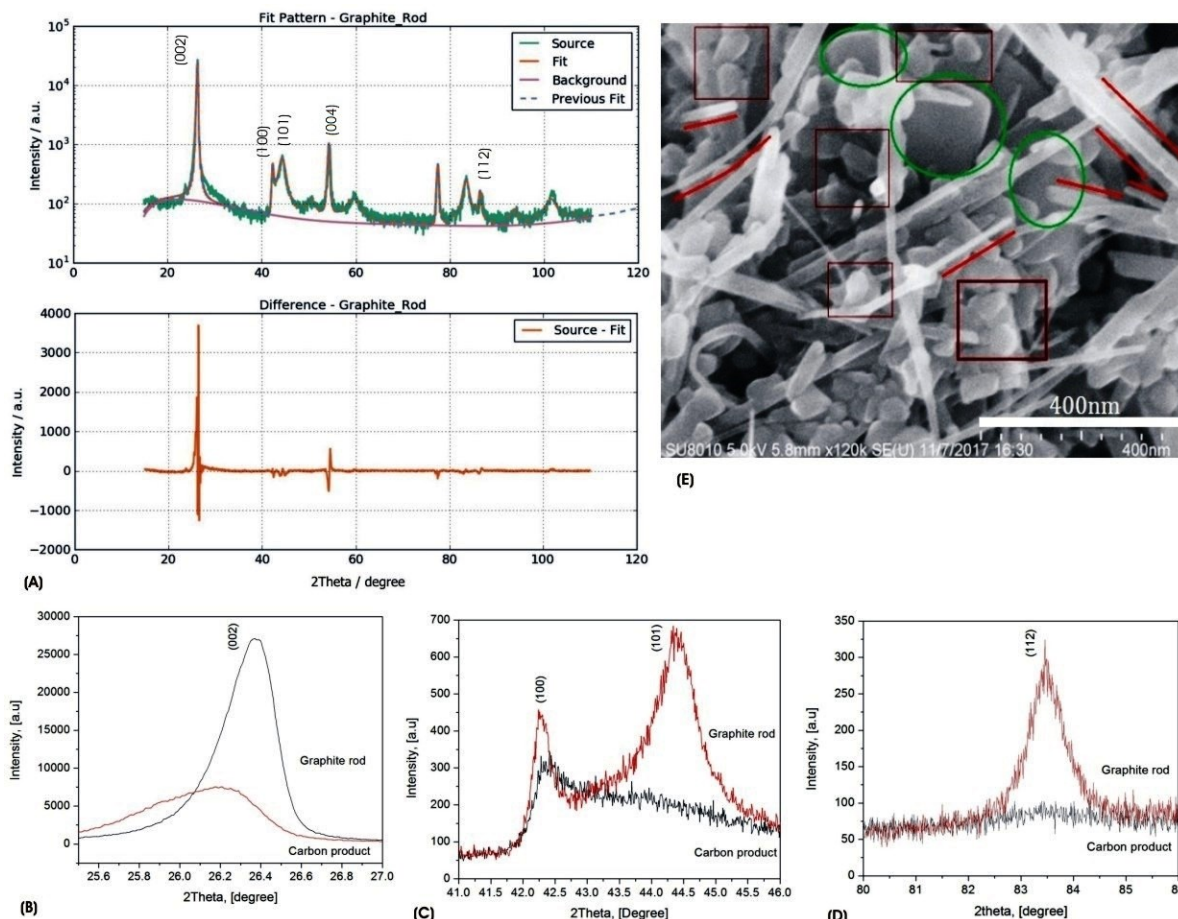


Fig. 2. a) The XRD pattern of the graphite rod refined by CARBON XS, b-d) the compared profile of characteristic peaks of graphite rod and carbon product is illustrated in inset graphics of Fig. 2(b-d), e) the internal structure of the deposition material on the cathode (the tiny particulates are in brown rectangles, linear parts are along the red lines, and the gigantic parts are in green ellipses [1])

The change of peak broadening and shape shown by Fig-2(b-d) indicates that the graphite and carbon product has a difference for their microscopic structure. Table 1 shows the agreement factor, structural parameters and stacking model considered in the study. The previous study introduced that the internal structure of the deposition on the cathode is composed of three main parts, particularly (i) almost spherical tiny particulates in the linear size of 50-100nm, (ii) long narrow linear parts, the length of which reaches several hundred nanometers and the width measuring less than a dozen nanometers, (iii) gigantic parts, the size of which ranges from several hundred nanometers to micrometers, as shown in Fig-2e [1]. This study also determined that their number fraction in unit volume is 5% for the gigantic parts, 36% for the linear parts and 59% for the tiny particulates, respectively [1]. In the XRD pattern, the character of linear and tiny parts in the deposition is shown up by the effect of strain in sequenced carbon layers, and the gigantic parts exhibit the characteristic peaks of graphite structure. Otherwise, The peak belongs to planes e.g. (100), (101) and (112) given in Fig-2(b-d) is revealed the characteristic of random shift stacking faults of carbon layers resulting in strain in structure of graphitic carbon, and the peak broadening belongs to planes e.g. (002) as well as (004) is arisen by only coherent length and strain in the hexagonal stacking of carbon layers. In this study, it was observed that the total probability of 2H and 3R stacking decreases from 77.69% to 48.98% whereas the probability of random shift stacking faults increases from 22.31% to 51.02% in the

structure of the carbon product as compared to these parameters belongs to graphite structure. During the refinement of the XRD pattern, we have taken into account the in-plane lattice constant as the value of perfect crystalline graphite, 2.461 Å because the average in-plane constant cannot fluctuate too much due to strong covalent in-plane bonding [2].

Table 1. structural parameters and stacking model considered in the study

Structural parameters	Experimental samples	
	Pure graphite rod	Carbon product
Stacking model (1 layer or 2 layer)	2 layer	2 layer
a [Å], (in plane lattice constant)	2.4615	2.4615
d ₍₀₀₂₎ [Å], (interlayer spacing)	3.3733	3.4044
L(a) [Å], (coherence length along basal plane)	232.4560	107.9540
M (total number of layers)	91.5957	33.2124
$\langle \delta^2 \rangle^{1/2} / 2$ [Å], (width of M distribution)	2	2
DAB (in plane strain)	0	0
del (inter plane strain)	0.0244	0.0244
Probability of random stacking per layer, P _{RS} /2 (for both model)	0.2231	0.5102
Probability of 3R stacking per layer, P _{3R} /2 (for 2 layer model)	0.0482	0.0052
B [Å ²], (Debye Waller's temperature factor)	1.3708	1.3708
PO (preferred orientation factor)	0.3780	0.5357
L(c) [Å], (coherence length along c axis)	309.0	113.1
Probability of 2H stacking, (P _{2H} =1- P _{3R} /2- P _{RS} /2)	0.7287	0.4846
χ^2 (Agreement factor)	10.2840	11.2970

The average interlayer spacing along c-axis was slightly smaller than extreme value belongs to the spacing in a fully disordered structure, 3.440 Å. The coherent lengths L_a and L_c , which both were decreased as compared to the lengths of pure graphite (see table-1). From these results, the study was observed the natural phenomena that the average interlayer spacing along c-axis and random shift stacking faults increases when it decreases the coherent lengths as introduced in [2].

Conclusion

In this article, we estimated weight fraction of crystalline phases in the carbon product from its XRD pattern by using CARBON XS program according to Shi model. As the study, it was observed that the total probability of 2H and 3R stacking decreases from 77.69% to 48.98% whereas the probability of random shift stacking faults increases from 22.31% to 51.02% in the structure of the carbon product as compared to these parameters belongs to graphite structure. From the result of experiment, we can conclude that the character of linear and tiny parts in the deposition is shown up by the effect of strain in sequenced carbon layers, and the gigantic parts exhibit the characteristic peaks of graphite structure.

References

1. J. Vanchinkhuu et al., Solid State Phenomena, ISSN: 1662-9779, Vol. 288, pp 71-78, 2019.
2. Z. Zhou, et al., Carbon, Vol. 69, Pages 17-24, 2014.
3. Ruland W. X-ray studies on the structure of graphitic carbons. Acta Crystallogr 1965, 18:992–6.
4. Babu VS, Seehra MS. Modeling of disorder and X-ray diffraction in coal-based graphitic carbons. Carbon 1996, 34(10):1259–65.

SOIL RADIOACTIVITY OF BAGANUUR CITY IN MONGOLIA

© N.Chimedtsogzol, Ts.Erkhembayar

Department of Physics, School of Applied Science, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar, Mongolia
E-mail: n.chimedtsogzol@must.edu.mn

Abstract: *The radioactive element content was measured in soil samples, which were collected from some points near river Kherlen close to Baganuur city in Mongolia, using HP-Ge gamma-spectrometer and ArcGIS10.0 program. In this area it is planning to build Campus of Universities and Research Reactor. Therefore, this area is an interesting point of Baganuur city in Mongolia. Results of measurements of natural and man-made radioactive nuclides in soil samples were presented.*

Key words: *gamma spectrometer, soil, specific radioactivity*

1. Introduction

Baganuur city is located as an exclave of 620 km² at the border between the radioactive element content where it was measured in soil samples that were collected from some points near river Kherlen close to Baganuur city in Mongolia, using HP-Ge gamma-spectrometer and ArcGIS10.0 program. In this area it is planning to build Campus of Universities and Research Reactor. This area is very interesting point of Baganuur city in Mongolia where the results of measurements of natural and man-made radioactive nuclides in soil samples were presented. Baganuur district was 28419 from 1960 where it began coal exploration in this area. Later Soviet Union built the largest open pit coal mine in Mongolia. Baganuur city is one of the largest industrial production locations in Mongolia, and would rank among the country's ten largest cities. There are efforts under way to separate its administration from the capital to make it an independent city.

We have collected soil samples from 64 points of Baganuur city in Mongolia and determined specific radioactivity of radionuclides ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K in the samples and radioactive element content and distribution of them.

2. Methodology

In order to evaluate the inventory of the environmental radiation levels in the Baganuur city, samples of soils were appropriately collected and analyzed in the laboratory by gamma spectrometry. Surface soil of the vicinity of the Baganuur city was sampled from 15 x 15 cm square area and 5 cm in depth. Soil sample was put into the Marinelli-beaker with capacity of 700 mL and measured for 3600 s at gamma spectrometry of Nuclear Research Center, National University of Mongolia. The samples were measured for 3600 s in a high resolution gamma-spectrometry system, incorporating an HPGe detector of 20 % relative efficiency and a computerized multichannel analyzer of 4096 channels.

Gamma measurements were performed with a typical high-resolution gamma spectrometer based on a shielded High-Purity Germanium (HPGe) detector, coaxial type, with 52cm³ effective volume and energy resolution of 2.0 keV FWHM for the 1332 keV gamma ray line of ⁶⁰Co. The detector was coupled to the Multi Channel Analyzer system (MCA) and PC board card S-100 Canberra analyzer. The spectrometer was calibrated using 1000mL, 700mL Marinelli liquid calibration source of ²⁴¹Am, ¹⁰⁹Cd, ⁵⁷Co, ¹³⁹Ce, ¹³⁷Cs, ⁸⁸Y and ⁶⁰Co traceable to international standards and emitting γ -rays in the energy range of 59-1836 keV. Specific activity of ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs was calculated based on the most intensity gamma energy of 609.3 keV (²¹⁴Bi), 581.3 keV (²⁰⁹Tl), 1460 keV and 661.7 keV, respectively. The following formula has been used to determine the specific activity of radioactive isotope within soil by using the total absorption peak [2]:

$$A = \frac{N(E_i)}{k \cdot \varepsilon_0 \cdot (E) \cdot k_\gamma \cdot m \cdot t} \quad (1)$$

Where: A – specific radioactivity (Bq/kg); $N(E_i)$ – area under of total absorption peak γ -rays with the energy E_i ; k – geometry factor of the detector; $\varepsilon_0(E_i)$ - detector efficiency; k_γ - gamma ray emission factor; m – sample mass (kg); t – measuring time (sec);

External gamma radiation levels around the petroleum exploration field were measured using gamma survey meters (AT-6130, ATOMTEX Russian Company) and showed results of measurement in table1. Absorbed gamma dose rate in the air at 1 m above the ground surface for the uniform distribution of radionuclides (Ra-226, Th-232 and K-40) were calculated by following formula by using the following equation[2]:

$$P_{abs} = 0,427 A_U + 0,662 A_{Th} + 0.043 A_K \quad (2)$$

Where: A_{Ra}, A_{Th}, A_K – Ra-226, Th-232, K-40 - the specific activity (Bq/kg);
 P_{abs} - absorbed dose rate (nGy/h)

The effective equivalent dose from gamma-ray of radioactive isotopes was obtained by the equation [1]:

$$D(\mu Sv) = 0.2 \times P \left(\frac{nGy}{hour} \right) \times 0.7 \left(\frac{Sv}{Gy} \right) \times 8760 \left(\frac{hour}{year} \right) \quad (3)$$

3. Measurement results

To determine radiation monitoring in the area, planning to construct Campus of Universities and coal mining factory in Baganuur, we have collected 64 soil samples, in distance 500 meter from each other. Natural radioactive elements' distribution was presented in figure 1.

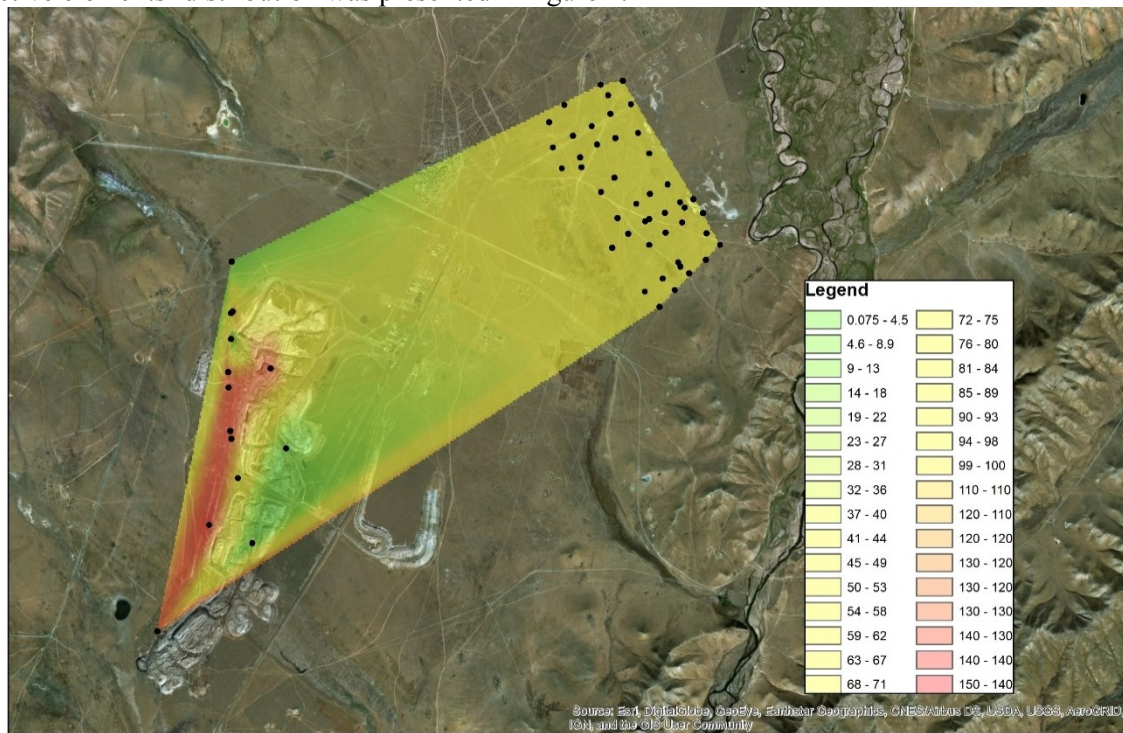


Fig.1. Distribution of absorbed dose rate in air from soil radioactive elements (nGy/h)

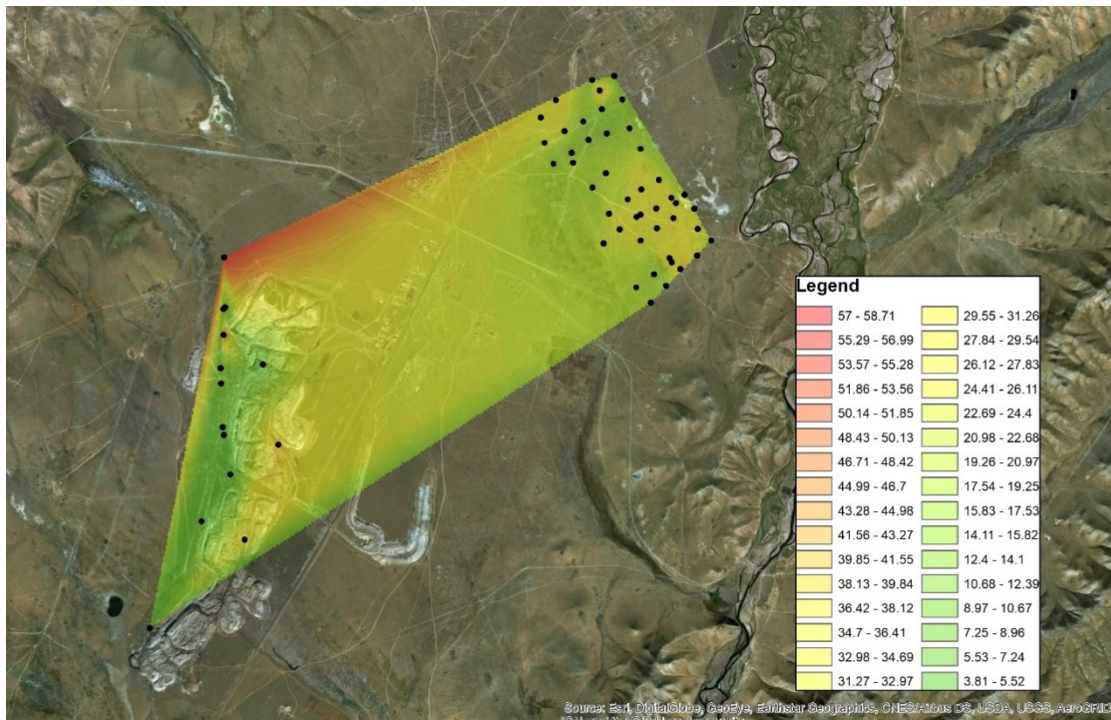


Fig.2. Distribution of ^{226}Ra isotope specific radioactivity in soil samples (Bq/kg)

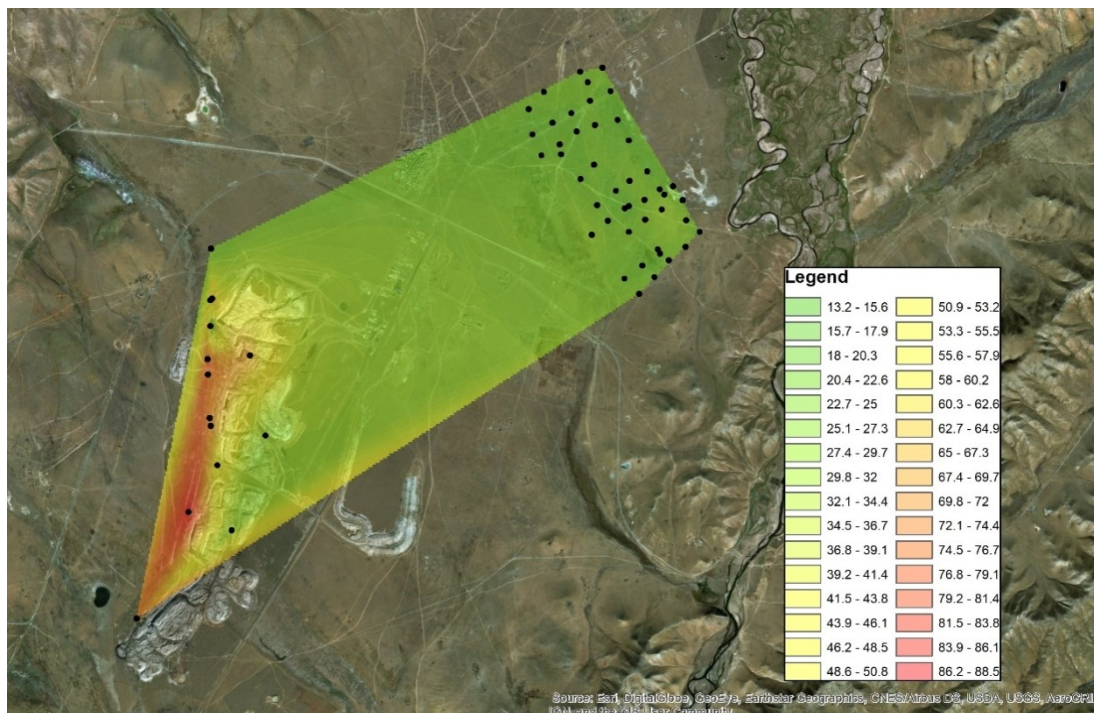


Fig.3. Distribution of ^{232}Th isotope specific radioactivity in soil samples (Bq/kg)

In some points of Baganuur city specific radioactivity of ^{226}Ra in soil samples was 1.8 times higher than world mean. Average value of specific radioactivity of ^{226}Ra in soil samples was 24 Bq/kg. Specific radioactivity of ^{232}Th in soil samples of Baganuur city was in the range of world mean. Average value of specific radioactivity of ^{232}Th in soil samples was 23 Bq/kg[3-8].

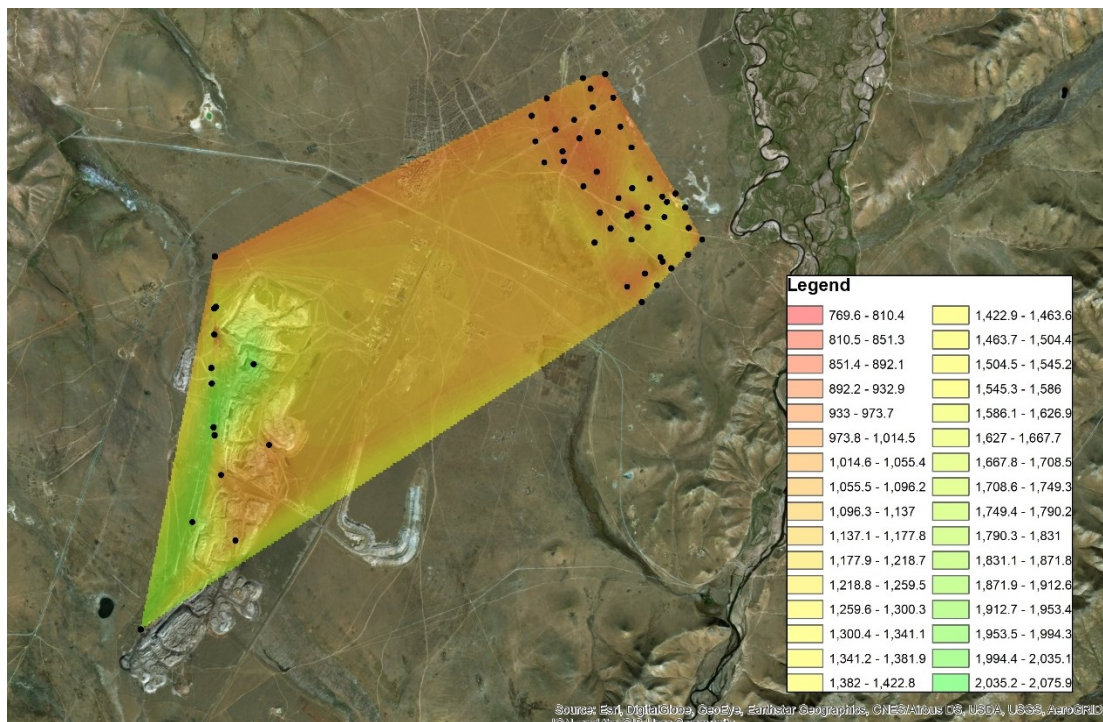


Fig.4. Distribution of ^{40}K isotope specific radioactivity in soil samples (Bq/kg)

Specific radioactivity of ^{40}K in soil samples of Baganuur city was 2.02-3.8 higher than world mean. Average value of specific radioactivity of ^{40}K in soil samples was 1100 Bq/kg. It depends on soil structure. [3-8].

Conclusion

1. Distribution of radioactive elements content depends on their specific radioactivity.
2. In some points of Baganuur city specific radioactivity of ^{226}Ra in soil samples was 1.8 times higher than world mean. Specific radioactivity of ^{232}Th in soil samples of Baganuur city was in the range of world mean.
3. Specific radioactivity of ^{40}K in soil samples of Baganuur city was 2.02-3.8 higher than world mean. It depends on soil structure.
4. Absorbed dose rate in Baganuur city was 1.3-2.2 times higher than world mean.

References

- [1] <http://ubpost.mongolnews.mn/?p=12602>
- [2] Ts.Erkhembayar, N.Norov, G.Khuukhenkhuu, Soil radioactivity of Mongolia, Ulaanbaatar,2012,pp.45-71
- [3] Sources, Effects and Ricks of Ionizing Radiation, United Nations Scientific Committee on the effects of the Atomic Radiation, Report of the General Assembly. New York, 1993
- [4] Ts. Erkhembayar, N. Norov, G. Khuukhenkhuu and M. Odsuren. Study of Soil Radioactivity around Central region of Mongolia. First International Ulaanbaatar Conference on Nuclear Physics and Applications, American Institute of Physics, Melville, New York, 2009, Volume 1109, pp.148-151
- [5] N.Norov, S.Davaa, D.Shagijamba, *Study of soil radioactivity by gamma spectrometer method, National University of Mongolia*, Scientific transactions, '5/138/, 1998, pp. 51-57.
- [6] Peter John Wallbrink, *Use of fallout radio nuclides in studies of erosion and sedimentation*, Australian National University, CSIRO, Division of Water resources, 1996.
- [7] Batjargal. Z. 1992. *The climatic and man-induced environmental factors of the degradation of ecosystem in Mongolia*, International Workshop on Desertification, Ulaanbaatar, Mongolia, 19 pp.
- [8] Ts.Erkhembayar, A.Orkhonselenge, S.Tuya, M.Narantuya,T.Baigal, *Estimation of soil erosion and desertification of Uvurkhangai province in Mongolia by radioactive nuclides*, Scientific transactions of MUST, №14/147, pp. 217-22

Band structures of two-dimensional magnonic crystals with asymmetric complex lattices

Hui Yang, Yongjun Cao

College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, P.R. China

Email: yanghui@imnu.edu.cn, phyjcao@imnu.edu.cn.

Two-dimensional magnonic crystals (MCs) with asymmetric complex lattices was proposed in this paper, and this MCs is composed of two different rod atoms in the unit cell. The symmetry of the arrangement was broken due to changes in the position of the second atom, so the irreducible Brillouin zone (BZ) for this MCs with square lattice is no longer the small region (Γ XM) and it must be extended to a larger region.

Figure 1(a) shows the unit cell for the MCs composed of Fe rods of different sizes arranged squarely in EuO substrate, where the P_n (n = 1,2,3,4,5) indicates the position of the second rod. Figure 1(b) shows the first BZ for the square lattice, where red lines indicate the four triangles studied. The band structures are numerically calculated using the plane-wave method, and the results show that the band structure is almost the same in the four triangles only at the position of P₁, and is different in the four triangles at other positions of P₂, P₃, P₄, and P₅. This is because it will be introduce the spatial anisotropy into the unit cell of MCs by changing the position of the second atom, and the irreducible BZ will be alter. So it is necessary to calculate the band structure throughout the larger region. Only by investigating a larger region can we get the true band structure of this kind of MCs. Moreover, by comparing the band structures of the five positions of P₁, P₂, P₃, P₄ and P₅, we can find that the higher the asymmetry, the more the band gap will be opened by filling the second Fe rod.



Fig. 1. (a) Unit cell for MCs of the square lattice with two rod in it, (b) The first BZ for the square lattice shown in Fig. 1(a), where red lines indicate the four triangles studied.

Structure and Magnetic Anisotropy of Fe₂P-based Fe-P-Si Ternary Compounds

© Huimin Zhang, Zhiqiang Ou*, Fengqi Zhao

Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Material, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China

Email: ouzhiqiang_nsd@hotmail.com

In this paper, the Fe₂(P_{1-x}Si_x) compound was prepared by mechanical alloying. The hand-ground powder were mixed with epoxy and oriented in field for comparison. The X-ray diffractometer and vibrating sample magnetometer were employed. The structure of the sample and the magnetism of the sample were measured and analyzed. The experimental results show that the sample crystallizes in Fe₂P-type hexagonal structure with space group of P-62m, as shown in Fig. 1. Temperature dependence of magnetization measurement shows that the sample behaviors the first order phase transition process of ferromagnetic paramagnetic (FM - PM). M-B curves show magnetocrystalline anisotropy (see Fig. 2), which is potentially interesting for permanent magnets.

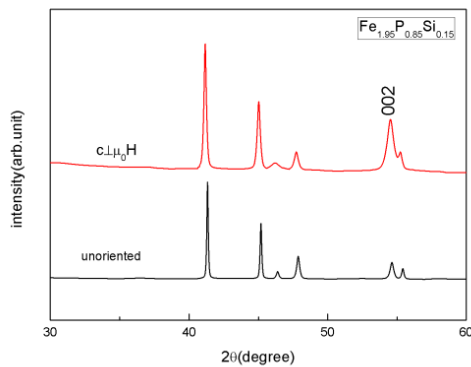


Fig. 1 Room temperature XRD pattern of Fe_{1.95}P_{0.85}Si_{0.15} oriented powder (bottom) and free powder (top).

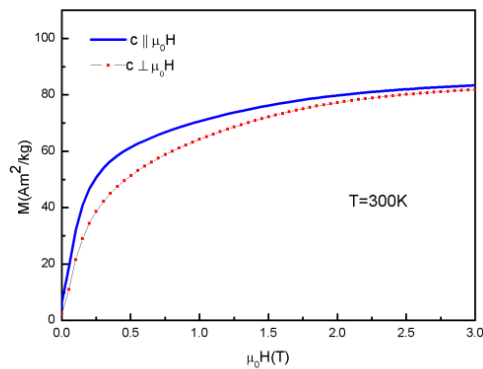


Fig. 2 Magnetization as a function of the magnetic field for oriented Fe_{1.95}P_{0.85}Si_{0.15} sample measured along or perpendicular to the orientation field at 300 K. (The c axis is the easy magnetization direction)

References

- [1] O. Tegus, E. Brück, K.H.J Buschow, F.R. de Boer, *Nature*, **415**, 150 (2002).

Magnetic and Magnetocaloric Properties of Mn-Fe-P-Ga Compounds

© Dan Zhao, Zhiqiang Ou*, O. Tegus

Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Material, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China
Email: ouzhiqiang_nsd@hotmail.com

In this paper, the MnFePGa compound was prepared by arc-melting. The vacuum melting furnace, X-ray diffractometer and vibrating sample magnetometer were employed. The structure of the sample and the magnetism of the sample were measured and analyzed. The XRD pattern shows that the sample crystallizes as a BCC-type structure at room temperature. Magnetic measurement shows that the Curie temperature of the $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}$ is around 325 K, as shown in Fig. 1.

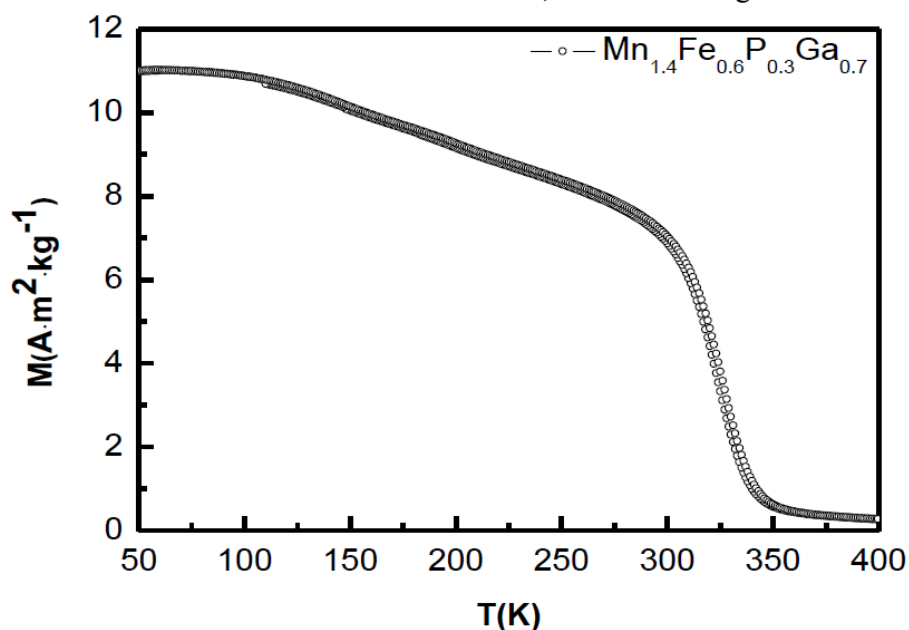


Fig.1 Temperature dependence of magnetization curves of $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}$ compound.

References

- [1] O. Tegus, E. Brück, K.H.J Buschow, F.R. de Boer, *Nature*, **415**, 150 (2002).
- [2] S. Ma, B. Wurentuya, X. Wu, Y. Jiang, O. Tegus, P. Guan and B. Narsu, *RSC Adv*, **7**, 27454 (2017).

Effects of Annealing Temperature on Structure and Magnetostrictive Properties of Fe-Ga-Pr Alloy

© **Zhanquan Yao**¹, **Xiao Tian**², **Lijuan Zhao**², **Xuan Zhao**², **Rui Wang**², **O.Tegus**²

¹*School of Water Conservancy and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University,*

²*Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, School of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*

Hohhot 010018, China

Email: nsdtx@126.com

Previous investigations proved that the structure of Fe-Ga alloys is very sensitive to heat treatments. For studying the effects of temperature on the property of Pr-doped Fe-Ga alloy, we have isothermally annealed the ternary alloys. The as-cast Fe₈₃Ga₁₇Pr_{0.4} alloy was prepared by non-consumable vacuum arc melting furnace under a protective argon atmosphere, and further annealed Fe₈₃Ga₁₇Pr_{0.4} alloy for 5 h at 450°C, 550°C and 750°C, respectively. The crystal structures and surface morphologies of the alloys were intensively studied by X-ray diffraction (XRD), optical microscope (OM) and scanning electron microscopy (SEM) combined with energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively. The magnetostriction coefficients of the alloys were measured by means of the resistance strain method. The results showed that the as-cast Fe₈₃Ga₁₇Pr_{0.4} alloy consist of the A2 phase and a small amount of PrGa₂ secondary phase. As the temperature increasing, the second phase in the annealed sample gradually disappears compared with the as-cast alloy. The isothermal annealing did not improve the magnetostrictive properties of the Fe-Ga-Pr alloy. The magnetostriction coefficient of the annealed state Fe₈₃Ga₁₇Pr_{0.4} alloys decreased sharply with the increase of temperature. The minimum magnetostriction coefficient is reduced to almost zero ppm at 750°C.

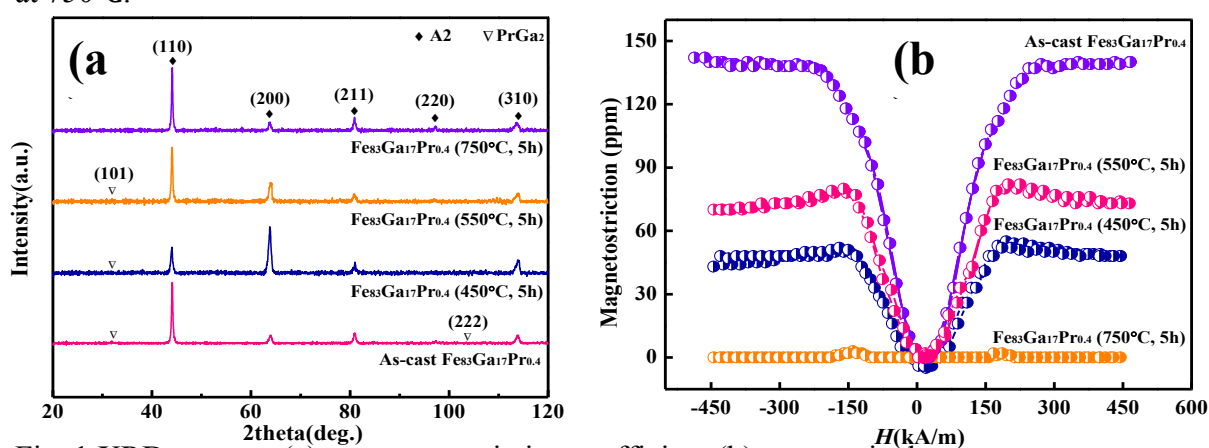


Fig. 1 XRD patterns (a), magnetostrictive coefficient (b), respectively

This work is supported by the National Natural Science Foundation of China (51661027).

References

- [1] V.V. Palacheva, A. Emdadi, F. Emeis, et al. *Acta Materialia*, **130**, 229-239(2017).
- [2] A.A. Emdadi, J. Cifre, O.Y. Dementeva, et al. *Journal Alloys and Compounds*, **619**, 58-65(2015).

THE RESEARCH FOR APPROACHES TO INCREASE POWER OF THE COMPACT THZ EMITTERS BASED ON LOW-TEMPERATURE GALLIUM ARSENIDE HETEROSTRUCTURES

© S. Nomoev*, I. Vasilevskii, A. Vinichenko

National Research Nuclear University Moscow Engineering Physics Institute, Moscow, 115409 Russia,
e-mail*: serganom@gmail.com

Abstract

The design and technological conditions for the manufacture of photoconductive antennas based on low-temperature gallium arsenide (LT-GaAs) have been developed. The optimized photoconductive THz antenna is made based on LT-GaAs with the flag geometry of the contacts and with the interdigitated structure including metal closing through the dielectric of each second period. LT-GaAs samples were obtained by molecular beam epitaxy at temperatures of 210 °C, 230 °C, 240 °C on GaAs substrates (100). Dark and photocurrent were measured depending on the bias voltage of the LT-GaAs heterostructure at the EP6 probe station.

Keywords: *plasmonic nanostructures self-ordering, THz radiation, molecular beam epitaxy, heterostructure, photoconductive antenna, low-temperature grown of gallium arsenide, interdigitated topology.*

1. Introduction

The electromagnetic spectrum of THz radiation with wavelengths of approximately 0.1 to several millimeters is widely used: new devices are being intensively developed to ensure the safety of life, medical diagnosis, non-destructive technological and operational control due to the advantages of harmless action on biological objects and a sufficiently high penetration capacity [1-3].

The peculiarities of the photoconductive antenna (PCA) design are small dimensions between the electrodes-5 μm , which leads to the faster screening of the applied electric field using photo-excited carriers and the provision of a wider THz radiation bandwidth. Besides, this distance between the electrodes allows the use of lower voltages, providing the necessary electrical field strength. This voltage reduction provides a higher useful signal-to-noise ratio. The basic principle of PCA operation is the optical pumping method. To develop a high-performance PCA, it is necessary to design a structure capable of efficiently matching the phases of the external laser and the surface, which can maximize the efficiency of the conversion of light into THz radiation. The study aims to minimize laser reflection by forming a plasmon structure on the PCA surface and minimizing metal electrode losses by forming a diffraction lens on the counter-type antenna structure.

To solve the problem of efficiency of conversion of the optical signal into terahertz radiation, a new design based on lush contact electrodes is presented. By reducing the length of the transport path of photocarriers to the contact electrodes of the device [4-9]. Due to the inclusion of plasmon contact electrodes in the photoconducting radiators of the large area, most photocarriers are generated near the contact electrodes. Therefore, most photocarriers move to the contact electrodes within the subpicosecond time scale. Slightly more contact electrodes adapt to photocurrent propagation velocities significantly exceeding those of semiconductor substrates, a much stronger time-varying dipole moment is induced in response to falling optical pumping, and thus a significantly higher efficiency of conversion of the optical signal into a terahertz one is achieved than that of conventional large-area emitters.

LT-GaAs is one of the most favorable THz semiconductors as it demonstrates ultrafast electron trapping times ($t_{\text{trap}} < 1$ ps) and has a direct optical band gap of 1.42 eV which is suitable for use with common Ti:Sapphire fs lasers. Moreover, LT-GaAs have high dark resistivity, high carrier mobility, and high thermal and electrical break-down which are the key parameters for increasing the THz output power and bandwidth of photoconductive materials. During the last decades, other fast photoconductive semiconductors like InGaAs, AlGaAs, Si-GaAs, SiC, diamond, and graphene were introduced as an alternative to LT-GaAs, but

the drawbacks such as high carrier lifetimes, low dark resistivity and carrier mobility, energy bandgap, price, and fabrication process have not yet let them be a good substitute for photosensitive material in PCA fabrication industry [10].

2. Photoconductive Antenna

The photoconductive antenna is an optoelectronic key (Auston key) [11] and consists of constructively of a semiconductor substrate with conductive tracks with shaped protrusions applied on it.

The low-temperature LT-GaAs, which is grown by molecular-beam epitaxy on a low-temperature substrate and contains arsenic clusters, was chosen as the functional layer of the PCA.

After the structures had grown on all the samples formed the PCA by contact photolithography of Ni/AuGe/Ni/Au ohmic contacts with a gap width of 200 μm with a flange contact geometry by vacuum evaporation.

LT-GaAs used as a heterostructure, the functional advantages of which are due to the presence of a high concentration of structural imperfections in the form of deep centers arising during growth and annealing due to excess arsenic. These clusters create defect levels within the forbidden band E_g and lead to fast nonradiative relaxation of electron-hole pairs in the time interval <1 ps. In figure 1, the LT-GaAs band scheme with the image of the physical processes occurring as a result of photoexcitation presented. As a result of photoexcitation with a 1.55-eV femtosecond laser, free electron-hole pairs created in the gap between the metal bands of the LT-GaAs-based PFA based on LT-GaAs, with a bandgap of 1.43 eV, which rapidly move first inside the zones, and then nonradiative relaxation through local levels of arsenic (figure 1). Such a rapid motion of electrons and holes ensures the flow of electric current between the antenna contacts during the laser pulse and creates a time-varying dipole moment that generates an electric field THz of the frequency region. It's known that the relaxation time of photoexcited electron-hole pairs decreases with the depth of local electron energy levels, owing to a reduction in the probability of the interaction of the conduction electron with phonons. Since the depth of As centers in LT-GaAs depends on the annealing temperature (figure 1), it is, therefore, possible to vary their depth and, correspondingly, the relaxation time of photoexcited charge carriers.

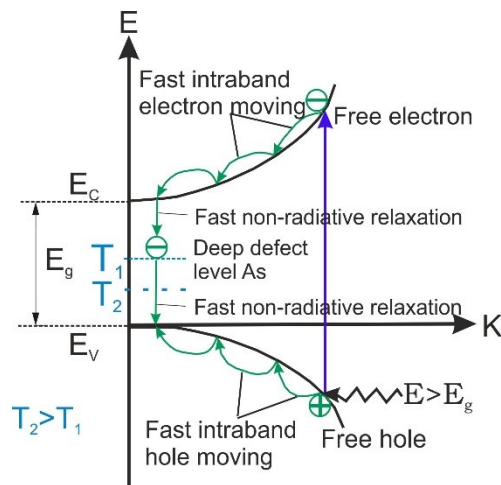


Figure 1. Schematic representation of electronic hole transitions in LT-GaAs, excited by IR-femtosecond laser, creation of free charge carriers, their relaxation, a position of deep defect As levels as a function of temperature ($T_1 > T_2$) in the band scheme.

3. Device Design and Fabrication

Layers of LT-GaAs for PCA grown on GaAs (100) substrates at the Riber 21 T molecular beam epitaxy (MBE) facility at the NRNU MEPhI. The main stages of the manufacture of PCA crystals. LT-GaAs films grown by MBE on GaAs (100) substrates [7] at a growth temperature of $T_g = 230^\circ\text{C}$ and the ratio of arsenic (As4) and gallium (Ga) fluxes $\gamma = P_{\text{As}}/P_{\text{Ga}} = 19$, are shown in figure 2. Samples were annealed in a high-

vacuum chamber at an annealing temperature (T_{ann}) of 670 °C to 720 °C. The annealing time is 6 minutes in a vacuum of 10^{-7} Torr without stabilization by an arsenic stream, while a GaAs substrate tightly closes the front side of the structure.

From Table 1 it follows that a higher annealing temperature leads to a higher output power of the terahertz response. This is because annealing leads to the formation of As metal clusters in a GaAs matrix with characteristics sizes from one to tens of nanometers and improves their quality.

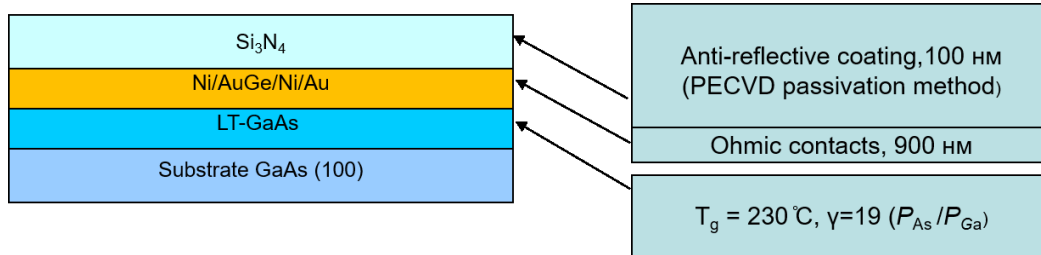


Figure 2. The main stages of the manufacture of PCA crystals. LT-GaAs films grown by MBE on GaAs (100) substrates [7] at a growth temperature of $T_g = 230^\circ\text{C}$ and the ratio of arsenic (As_4) and gallium (Ga) fluxes $\gamma = P_{\text{As}}/P_{\text{Ga}} = 19$.

Previously, we set the optimal annealing temperature of LT-GaAs - 670-680 °C, duration - 6 minutes to obtain an antenna with high power and a narrow band of THz radiation with flagged contact geometry [12]. Applying interdigitated contacts with gaps of less than 5 microns on the material LT-GaAs grown under the conditions revealed by us will increase the power of the antenna and its sensitivity as a detector, due to the high intensity of the electric field between the gaps, the manifestation of plasmon effects due to the peculiarities of the design with nanometer dimensions. A new feature of the proposed design of the antenna with the opposite pin contacts with closing the metal of each second period - 200 nm gap between two electrodes of silicon nitride (Si_3N_4), created by electron-beam epitaxy. This design will increase photocurrent at low bias voltages. This is due to a sharp increase in the electric field near the contact of the metal with the semiconductor in the formed plasmonic lattice, and therefore, a greater number of photo-excited carriers of current reach the antenna contacts and will contribute to the generation of THz radiation.

We have established the optimal LT-GaAs annealing temperature - 670-680 °C, duration - 6 minutes to obtain an antenna with high power and a narrow THz radiation band [13]. Our experiments with the antenna in the detector circuit with a flag contact geometry with a large, 200 μm gap showed a weak output signal. Drawing counter pins with gaps of less than 5 microns on the LT-GaAs material grown under the conditions we have identified will allow the antenna to increase its power and sensitivity as a detector. Due to the high electric field strength between the gaps, the manifestation of plasmon effects due to the design features with nanometer dimensions. This new feature of the proposed antenna design with counter-pin contacts with metal closing every second period is a gap of silicon nitride (Si_3N_4) created by the method of electron-beam epitaxy of 200 nm between two electrodes. This design will increase the photocurrent at a low bias voltage. This is due to a sharp increase in the electric field near the contact of the metal with the semiconductor in the plasmon lattice, due to which a larger number of photoexcited current carriers reach the antenna contacts and will contribute to the generation of THz radiation.

The PCA patterned on a GaAs (100) substrate is defined with thickness and metal layers of Ni/Ge/Au/Ni/Au (6/15/30/30/700 nm) by spin-coating bilayer photoresist, photolithography, metal thermal evaporation, and metal lift-off processes, passivation of Si_3N_4 , annealing of the structure at a temperature of 670 °C, 720 °C as illustrated in figure 3(1)–(5).

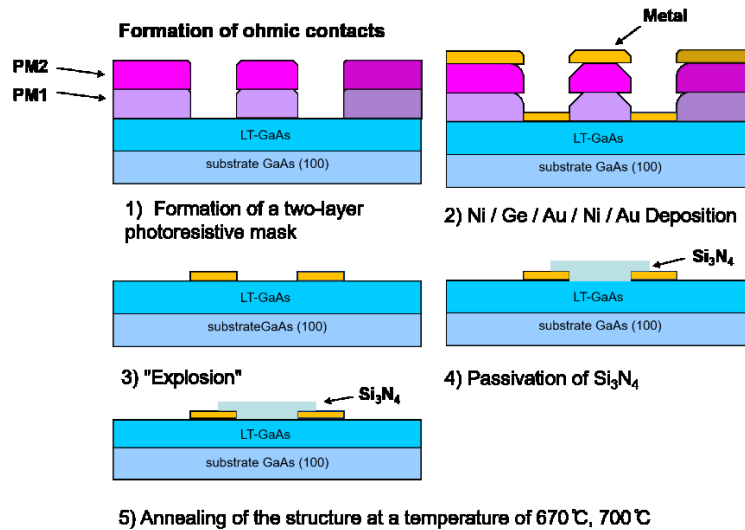


Figure 3. The fabrication process for the LT-GaAs PCA device. (1) Spin coating photoresist and Photolithography. (2) Thermal evaporation and (3) lift-off process. (4) Passivation of Si₃N₄. (5) Annealing of the structure at a temperature of 670 °C, 720 °C.

All nanoantenna arrays are connected and shadow metal stripes are used to prevent the generation of photocurrents flowing in the opposite direction between the adjacent nanoantenna arrays that would reduce the total current through the device, see figure 4.

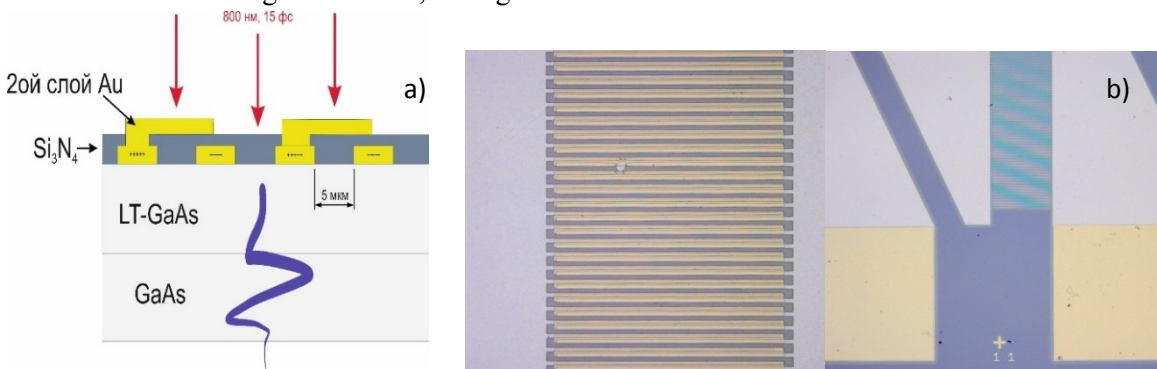


Figure 4. a) Schematic diagram of the interdigitated structure with the second layer of metal of photoconductive antenna based on antenna arrays. b) A microscopic top view image of interdigitated structure with metal closing through the dielectric of each second period PCA.

The antennas are deposited on low-temperature-grown GaAs. Shadow metals are used to ensure that all the generated photocurrent components have the same polarity.

Features of this design are the small size between the electrodes-5 μm, which leads to faster shielding of the applied electric field using photo-excited carriers and providing a wider THz radiation bandwidth. Also, this distance between the electrodes allows the use of lower voltages to provide the necessary electrical field strength. This voltage reduction gives a higher ratio of useful signal to noise. The basic principle of PCA operation is the optical pumping method. To develop a high-performance PCA, it is necessary to design a structure capable of efficiently matching the phases of the external laser and the surface, which can maximize the efficiency of light conversion to THz radiation. The study aims to minimize laser reflection by forming a plasmon structure on the PCA surface and minimizing metal electrode losses by forming a diffraction lens on the counter-type antenna structure.

4. Experimental results

Measurements of dark current depending on the displacement voltage of heterostructure LT-GaAs with flag type geometry at room temperature (figure 5) were performed. The bias voltage is multipolar and varied from -50 V to 50 V. Measurement of the dark current as a function of the displacement voltage of the LT-GaAs heterostructure was carried out at the EP6 probe Cascade Microtech.

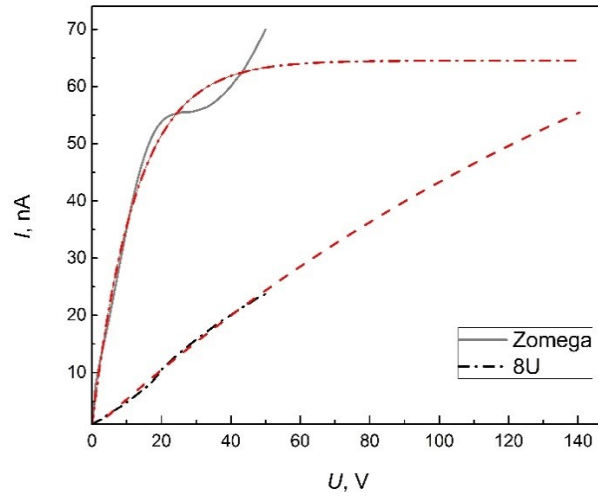


Figure 5. Dependence of dark current on bias voltage of LT-GaAs heterostructure at room temperature for two antennas: 8U and Zomega. Red lines indicate their approximation and extrapolation to 140 V.

From figure 4 and the data of Table 1, it follows that the dark current of the heterostructures varies depending on the annealing temperature. Also, there is an asymmetry of the dependence of the dark current on the zero value of the bias voltage for all antennas except 11U. For PCA 8U, at the maximum THz power of 5 μ W, a positive bias voltage of 50 V, and an annealing temperature of 670 $^{\circ}$ C, the lowest value of the dark current is 24 nA, which is approximately three times smaller than that of Zomega at the same voltage and polarity values. From the data given, it can conclude that high power observed at a low value of the dark current. As follows from the literature data and our experiments with similar PCAs of leading foreign companies, electro-optical breakdown of the semiconductor structure occurs at low voltages, less than 100 V. Therefore, one of the ways to increase power is to increase the threshold bias voltage. A low value of the dark current for the antenna 8I makes it possible to use a higher bias voltage (140V) than the ZOMEGA (90V), thereby increasing the maximum power generated by the antenna 8U.

In figure 5 c) shows the dependence of the dark current on the positive bias voltage for two antennas: 8U and Zomega. We carried out an approximation of the dependence of the current on the voltage on the power function for Zomega and 8U:

$$I_{Dark} = 64,51 - 63,84 \cdot 0,92^U$$

$$I_{Dark} = 108,88 - 108,94 \cdot 0,99^U$$

, where I in [nA], U in [V]. Extrapolation with the given dependencies from the voltage of 50V to 140V shows that at a voltage of 90V, the dark current in Zomega (63 nA) exceeds approximately 1.5 times the current of the antenna 8U (38nA). This difference in dark currents led to the breakdown of the Zomega antenna at 90V and the operation of the 8U antenna at 140V with the generation of THz radiation of higher power compared to Zomega.

Measurements of dark current depending on the displacement voltage of heterostructure LT-GaAs with interdigitated contacts and interdigitated contacts with the closing of every second period by metal at room temperature were perform in figure 6.

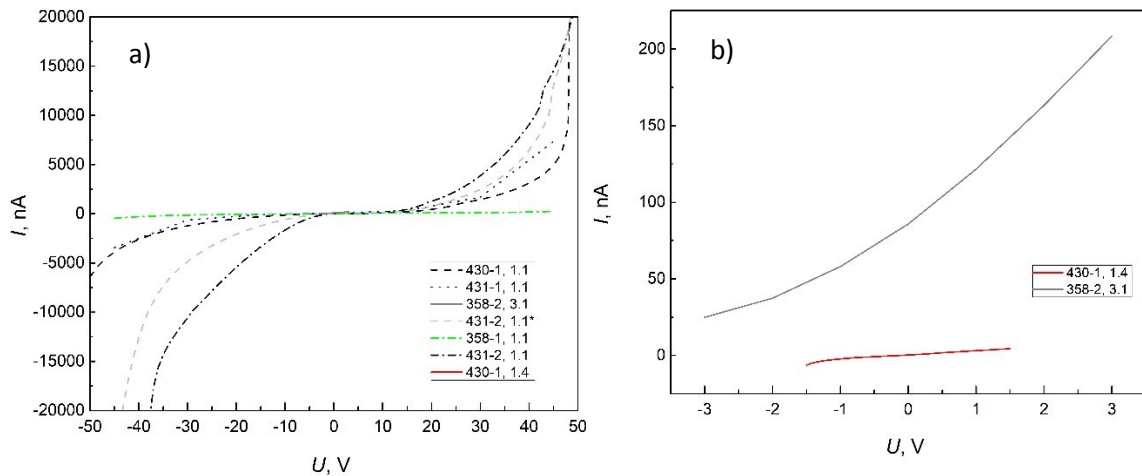


Figure 6. Dependence of dark current on the bias voltage of heterostructure LT-GaAs at room temperature with interdigitated contacts (a) and interdigitated contacts with closing of every second period by metal (b).

The results of the PCA dark current measurement are summarized in Table 1 with its other characteristics: THz response power, dark current, growth and annealing temperature for comparative analysis. The THz response power was determined for antennas with flagged contact geometry. THz response power measurements for interdigitated structure and interdigitated structure with metal closing through the dielectric of each second period were not performed.

Table 1

№ sample	T_g – growth, °C	T_{ann} - annealing, °C	t – time of annealing, min	I – dark current, nA (bias voltage] 50 V /-50 V)	I – photocurrent, nA (bias voltage] 50 V /-50 V)	P – THz response power, μ W
8G	230	600	6	32/-63	980/-720	0,65
8U	230	670	6	24/-55	870/-910	5
8E	230	700	6	62/-160	1800/-1300	4,2
8D	230	720	6	60/-150	1800/-1400	1,4
11G	260	600	6	96/-200	690/-2700	0,65
11U	260	670	6	300/-300	1200/-1730	0,05
430-1, 3.4	210	665	6	36,4/-103,2	1,2/-1,1 μ A	no measurements were taken. (-)
430-1, 1.1 (interdigitated structure)	210	665	6	68,7/-6,4 μ A	38,7/-21,6 μ A	-
430-1,1.4 (interdigitated structure+metal mask)	210	665	6	4,4/-6,5 (from -1,5 V to 1,5 V)	37,7/-38,6 (from -1,5 V to 1,5 V)	-
430-2, 3.4	210	680	6	29,3/-74,6	9,9/-9,2 μ A	-
431-1, 3.4	240	665	6	48,3/-81,6	1,3/-0,9 μ A	-
431-1, 1.1 (interdigitated structure)	240	665	6	73,4/-3,4 μ A (from -45 V to 45 V)	67,7/-13 μ A (from -45 V to 45 V)	
431-2, 3.4	240	680	6	48,1/-136,3	1,1/-1,1 μ A	-

431-2, 1.1 (interdigitated structure)	240	680	6	22,4/-172,4 μA	112,8/-179,1 μA	-
431-2, 1.1* (interdigitated structure)	240	680	6	25,2/-60,1 μA	125,6/-74,1 μA	-
431-3, 3.4	240	690	6	116,1/-151,9	1,9/-1,6 μA	-
358-1, 3.4	230	665	6	42,7/-64,3	1,4/-1 μA	-
358-1, 1.1 (interdigitated structure)	230	665	6	0,2/-0,4 μA (from -45 V to 45 V)	8,3/-3,9 μA (from -45 V to 45 V)	-
358-2, 3.4	230	680	6	16,10/-61,7	0,9/-0,6 μA	-
358-2, 3.1 (interdigitated structure+metal mask)	230	680	6	24,9/208,3 (from -1,5 V to 1,5 V)	0,15/6,7 μA (from -1,5 V to 1,5 V)	-
Zomega	-	-		70/-53	-5,6/6,5 μA	3,2

Table 1 shows that a higher annealing temperature results in a higher terahertz response output power (for PCA with flag geometry of contacts 8G - 11U, 358-1, 3.4 – 431-3, 3.4). This is due to the fact that annealing leads to the formation of metallic As clusters in the GaAs matrix with the characteristic sizes from units to tens of nanometers and improves their quality, i.e. there are clear boundaries of the crystal, which give the material the necessary properties for the effective generation of the material (high specific resistance to $10^8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ and extremely short, less than 1 ps, lifetime of the charge carriers).

Dark current measurements as a function of the bias voltage of the LT-GaAs heterostructure with interchangeable contacts and interdependent contacts with the closure of each second period by a metal at room temperature are shown in Fig. 6 and the data in Table 1. Antennas with counter contacts and a metal mask (430 - 1, 1.4, 358-2, 3.1) have a low dark current. It can be assumed that these antennas, by analogy with antenna 8U can lead to high THz response power values. This stronger photocurrent from interdigitated PCA can be attributed to the tighter light confinement near the plasmonic nanoantenna arrays and the higher carrier drift velocity offered by the low-defect semiconductor used in the nanocavity-based source.

5. Simulation

Plasmonic photoconductive antennas have great promise [14-15]. In the present work THz antennas with relatively large distances between electrodes - 200 nm are created. Nanoscale metal or semiconductor protrusions can be introduced to exhibit plasmon effects between the electrodes. To reveal the influence of the projection's parameters on the electric field distribution in the irradiated area of the antenna, as well as for increasing responsivity and detection sensitivity, THz emission power was performed the simulation of the photoconductive antenna with the plasmon contacts. A full-wave finite element method solver has been used to investigate the electrical and optical behavior by combining Maxwell's wave equation with the drift-diffusion/Poisson equations. In the simulation, the terahertz PCA consists of a GaAs substrate on which two Au electrodes are deposited with a separation of $10\mu\text{m}$. The nanopatterns are Au squares having a diagonal of 500 nm and a period of 600 nm with a height of 40 nm. These nanopatterns are incorporated in the THz antenna on the GaAs region between the two electrodes. An ultrashort (5 femtoseconds) pulsed laser of 800nm and approximately 50 mW average power is focused on the region between the Au electrodes. A DC bias of 40V is also applied at the electrodes. A 2D simulation, as well as a 3D simulation, was done to optimize the resonance conditions for strong excitations plasmon PCA. In both the simulations, the complete structure consists of three domains viz. air, Au nanopatterns and GaAs substrate. Two module nodes were used; the first module to launch the light plane wave with propagation constant as that of air and second

module to absorb the transmitted plane wave with propagation constant as that of the GaAs substrate. Floquet periodic boundary conditions were used to limit the simulation to a single periodic element. The local wave vector and the direction of the incident electric field vector are used as input parameters to the modules and the Floquet periodic conditions.

For the 3D simulation, sweep meshing for the air and substrate domains and free tetrahedral with extremely fine element size was used. For the 2D simulation, all the domains have meshed with free triangular mesh with extremely fine element size. MUMPS (Multifrontal Massively Parallel Sparse direct Solver) direct solver with increased “out-of-core” memory was used to solve both the simulations since iterative solvers would fail to converge to a solution. This may be because of a large number of degrees of freedom.

A parametric sweep of the frequency, as well as the height of the nano-patterns, was done. The frequency parameter sweep emulates the band of frequencies pulsed laser used experimentally. The height sweep of the nanopatterns gives a fair idea of the optimized height at which the excitation of plasmon PCA is strongest.

The value of the magnitudes of E_{bias} near the rods is the maximum, of approximately 2×10^6 V/m, and it drastically decreases with the increase of the distance from the rods of electrodes along the y-axis. Most of the carriers are generated in the vicinity of the rods, especially near the corners, which is consistent with the results of [16]. This leads to the following sequence of events for the rectangular rods: More carriers reach the electrodes in their lifetime, the more current density is generated, and the THz radiation power of the plasmonic PCA increases.

6. Conclusion

As a result, various photoconductive antennas based on LT-GaAs were tested. The average power and spectrum of generated THz radiation were measured for PCA with flag geometry of contacts. The MEPhi PCA produced by the NRNU MEPhi has high characteristics. When pumping the PCA with a femtosecond laser with an average power of 200 mW, at a voltage of 160 V the photocurrent was obtained with an amplitude of 14 mA and average power of THz radiation of 5 μ W. The low dark current value (24 nA) for the 8I PCA allows the use of a higher bias voltage (140 V) compared to the ZOMEGA (90 V), thereby increasing the maximum possible power generated by the 8I antenna.

A photoconductive antenna based on a low-temperature gallium arsenide with an interdigitated structure with metal closing through a dielectric every second period has been developed and manufactured.

Dependencies of dark current on displacement voltage of heterostructure LT-GaAs at room temperature of flag type and with counterpole contacts with the closing of every second period by metal are determined. It is shown that antennas made at high annealing temperature from 670 °C to 720 °C have low dark current value.

The computational results confirmed the geometrical features required of the nano-patterns for improvement efficiency THz emission. PCA plasmon leads to the local enhancement in the electrical field which increases the generation photocarriers and thereby increasing the THz emission power.

Acknowledgments

Samples have been fabricated and partially investigated in Shared Research Center “Heterostructure microwave electronics and Physics of wideband semiconductors”.

References

- [1] P. Siegel // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 52(10), 2438– 2447 (2004).
- [2] C. A. Schmuttenmaer // Chem. Rev. 104(4), 1759–1779 (2004).
- [3] S. S. Dhillon, M. S. Vitiello, E. H. Linfield et al. // J. Phys. D Appl. Phys. 50(4), 043001 (2017).

- [4] D. V. Lavrukhin, R. R. Galiev, A. Yu. Pavlov, A. E. Yachmenev, M. V. Maytama, I. A. Glinskiy, R. A. Khabibullin, Yu. G. Goncharov, K. I. Zaytsev, D. S. Ponomarev // *Optics and Spectroscopy*. 126. 580-586 (2019).
- [5] A. Jooshesh, V. Bahrami-Yekta, J. Zhang, T. Tiedje, T. E. Darcie, and R. Gordon // *Nano Lett.* 15(12), 8306–8310 (2015).
- [6] S. G. Park, K. H. Jin, M. Yi, J. C. Ye, J. Ahn, and K. H. Jeong // *ACS Nano* 6(3), 2026–2031 (2012).
- [7] S. Winnerl // *J. Infrared Millim. THz Waves* 33, 431–454 (2012).
- [8] M. Jarrahi, // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 5(3), 391–397 (2015).
- [9] N. M. Burford and M. O. El-Shenawee // *Opt. Eng.* 56(1), 010901 (2017).
- [10] M. Bashirpour, M. Ghorbani, M. Kolahdouz, M. Neshat, M. Masnadi-Shirazi and H. Aghababa.// *RSC Adv.* 7, 53010–53017 (2017).
- [11] D. H. Auston, K. P. Cheung, J. A. Vladmanis, and D. A. Kleinman // *Phys. Rev. Lett.* 53, 1555 (1984).
- [12] S. A. Nomoev, I. S. Vasil’evskii, A. N. Vinichenko, K. I. Kozlovskii, A. A. Chistyakov, E. D. Mishina, D. I. Khusyainov, A. M. Buryakov// *Technical Physics Letters*, 44(1), 44-46 (2018).
- [13] S. A. Nomoev, I. S. Vasil’evskii, E.C. Khartaeva // *Solid State Phenomena*, 271, 92-97 (2018).
- [14] A. Dreyhaupt, S. Winnerl, T. Dekorsy, and M. Helm // *Appl. Phys. Lett.* 86(12), 121114 (2005).
- [15] G. Matthäus, S. Nolte, R. Hohmuth, M. Voitsch, W. Richter, B. Pradarutti, S. Riehemann, G. Notni, and A. Tünnermann // *Appl. Phys. Lett.* 93(9), 091110 (2008).
- [16] B. Gelmont, R. Parthasarathy, T. Globus // *Semiconductors* 42, 924–930 (2008).

Chladni Method of Division of Ultradispersible Powders

© T.G.Darmaev*, S.V.Kalashnikov, A.V.Nomoev

Smolina str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia

*dtg@bsu.ru

Abstract. *It is known that nanodispersible powders are the condensed medium which at the same time have properties of liquid and solid bodies. And properties of such environment strongly depend on particle size. In this work the acoustic method of division of ultradispersible powders on the fluctuating plate is considered. The experimental datas by efficiency of division of nanoparticles of dioxide of silicon are obtained. On the basis of a method of successive approximations of the equations of Navier-Stokes for a vorticity the equations and boundary conditions for the fluctuating plates taking into account amplitude to the second order are received. By means of the Mathematica system analytical decisions are received and plots of vectors fields of speeds for a plate of the infinite length are constructed.*

Keywords: *nanoparticles, distribution by the sizes, fractionating, separation, Navier-Stokes equations, method of successive approximations, vibrating plate, fields of speeds*

Introduction

The majority of methods of production of nanopowders give a product with very wide distribution by the sizes that does relevant division of powders according to particle sizes. In view of very small mesh size and mass of particles of nanopowders the known methods of division either are applicable restrictedly, or are not applicable absolutely.

In 1787 the German physicist of Chladni showed that at fluctuation of a plate a bow of a particle of sand self-organizing symmetric structures form. It was also noticed that more shallow particles of sand accumulate on a crest of fluctuations of a plate. The physical reasons of particle size distributions are bound to streams of air or other environment which is over a plate. Recently there was interest in these streams within creation of minifans in the form of the vibrating plates of the infinite and finite lengths for microelectronic devices, so, models of gas streams are received in work [1]. In work [2] the idea of Chladni is applied in nanomechanics to division of nanoparticles according to the sizes by acoustic waves of different frequencies, however for very high frequencies and small sizes of a plate that is almost inapplicable.

In this work the possibility of division of nanoparticles on a plate of rather big size and with low frequencies is shown, and on the basis of a method of successive approximations of [3] equations of Navier-Stokes for a vorticity the equations and boundary conditions for fluctuating plates taking into account amplitude to the second order are received. By means of the Mathematica system analytical decisions are received and the streams of vectors fields of speeds for a plate of the infinite length proving particle sorting by an acoustic method are constructed.

The experimental part

As in our case practical division of nanopowders according to particle sizes matters, as the fluctuating plane the beam (kantilever) length of which much more than its width is used. Since one

end the cantilever is excited by transverse vibrations with his resonant frequency 1,035 kHz. On a surface of a cantilever nanopowder of dioxide of silicon which was redistributed to nodal lines and in the form of clouds in crests (Fig. 1) is sprayed.

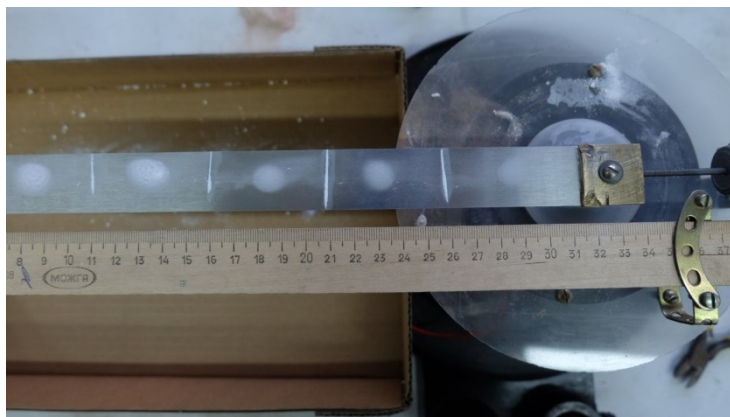


Fig.1 The fluctuating cantilever with silicon dioxide nanopowder on the surface

In the Fig. 2 distributions by the sizes of the powder which is selected from nodal lines and from crests, the light scattering received by method are represented. The experiment series of distributions by the sizes was carried out. The average size of powder was of nodal lines 610 μm (so big size is caused by agglomeration of particles), in crests - 32 μm . Division of powder according to the sizes is obvious.

It is expedient to make calculation of vector fields of gas streams over a surface of this cantilever in view of the fact that division of powder according to particle size on it is confirmed experimentally.

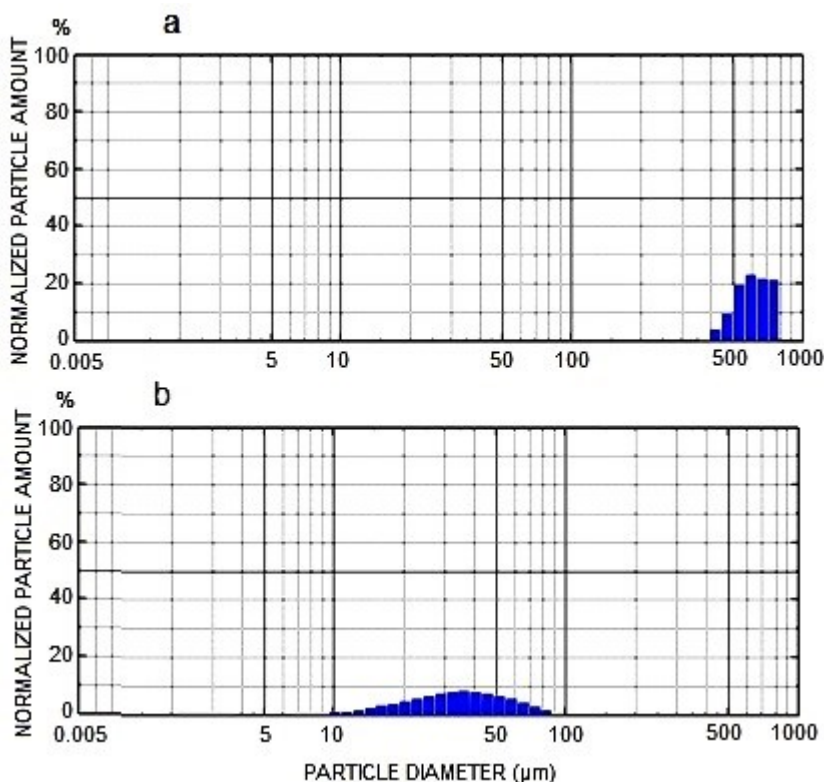


Fig.2 Distribution by the nanopowder sizes from the nodal line (a) and from a crest (b)

Numerical modelling of gas streams over a plate

We will consider a plate vibrating in the longitudinal direction under the law $w(x, t)$ with an amplitude $A \ll \lambda$ and harmonic frequency σ .

In a two-dimensional flow of viscous incompressible fluid the vector of vorticity has only one nonzero component:

$$\omega_z = \omega = \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \equiv -\nabla^2 \psi ,$$

where flow function $\psi(x, y)$ is defined as follows:

$$U = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad V = -\frac{\partial \psi}{\partial x} .$$

Further from Navier-Stokes's equations it is received the equation for a vorticity:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + U \frac{\partial \omega}{\partial x} + V \frac{\partial \omega}{\partial y} = \nu \nabla^2 \omega , \quad (1)$$

where ν – kinematic viscosity.

Using a method of successive approximations [3] we decompose flow function:

$$\psi(x, y, t) = \psi_1(x, y, t) + \psi_2(x, y, t) + \psi_3(x, y, t) + \dots , \quad (2)$$

where $\psi_i = O(A^i)$, $i = 1, 2, \dots$

Substituting Eq.2 in Eq.1 and equating members of an identical order on amplitude to the 2nd order we receive:

$$\begin{cases} \frac{\partial \nabla^2 \psi_1}{\partial t} = \nu \nabla^4 \psi_1, \\ F(x, y, t) + \frac{\partial \nabla^2 \psi_2}{\partial t} = \nu \nabla^4 \psi_2, \end{cases} \quad (3)$$

where $F(x, y, t) \equiv \frac{\partial \psi_1}{\partial y} \frac{\partial \nabla^2 \psi_1}{\partial x} - \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \frac{\partial \nabla^2 \psi_1}{\partial y}$

From sticking conditions on a plate we receive nonlinear boundary conditions at $y = w(x, t)$ (a vibrating plate):

$$U = \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0, \quad V = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial w}{\partial t} \quad (4)$$

Considering smallness of amplitude we decompose Eq.4 in a row Taylor in case of $y=0$ (a fixed plate):

$$\frac{\partial \psi}{\partial y}(x, w, t) = \frac{\partial \psi}{\partial y}(x, 0, t) + w \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}(x, 0, t) + \frac{w^2}{2!} \frac{\partial^3 \psi}{\partial y^3}(x, 0, t) + O(A^4)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x}(x, w, t) = \frac{\partial \psi}{\partial x}(x, 0, t) + w \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}(x, 0, t) + \frac{w^2}{2!} \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial y^2}(x, 0, t) + O(A^4)$$

Substituting further in Eq.4 and equating identical members on amplitude we receive:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial y}(x, 0, t) = 0, \quad \frac{\partial \psi_1}{\partial x}(x, 0, t) = -\frac{\partial w}{\partial t},$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial y}(x, 0, t) = -w(x, t) \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial y^2}(x, 0, t), \quad \frac{\partial \psi_2}{\partial x}(x, 0, t) = -w(x, t) \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x \partial y}(x, 0, t).$$
(5)

From conditions of attenuation of fluctuations of fluid on infinity it is in addition received, as their gradients tend to zero at $y \rightarrow \infty, \quad x \rightarrow \pm\infty$:

$$\psi_1(x, \infty, t) = \frac{\partial \psi_1}{\partial x}(x, \infty, t) = \psi_2(x, \infty, t) = \frac{\partial \psi_2}{\partial x}(x, \infty, t) = 0,$$

$$\psi_1(\pm\infty, y, t) = \frac{\partial \psi_1}{\partial x}(\pm\infty, y, t) = \psi_2(\pm\infty, y, t) = \frac{\partial \psi_2}{\partial x}(\pm\infty, y, t) = 0.$$
(6)

From the recurrent system of boundary value problems (Eq.3, Eq.5, Eq.6) received above were calculated analytically in the Mathematica system by method of variables separation of flow function Eq.2 stationary currents to the second order of expansion on amplitude.

Vector fields of flow functions of the 1st and 2nd order of expansion on amplitude respectively are given in Fig. 3-4.

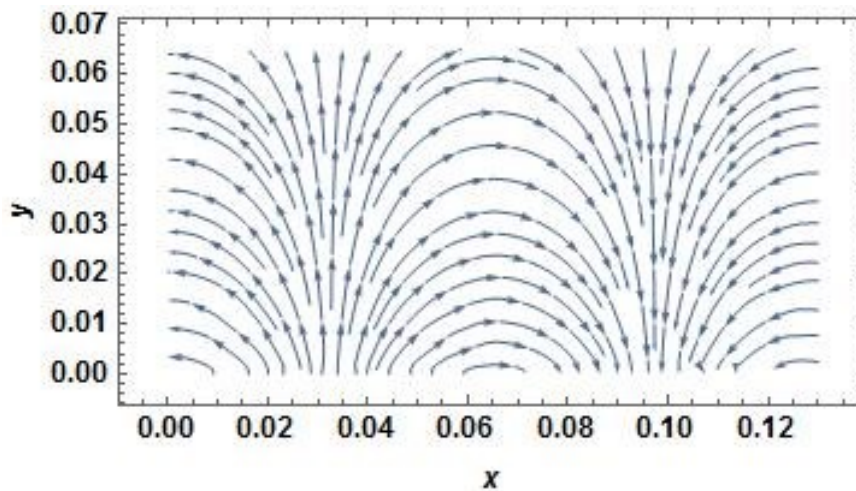


Fig. 3. Vector field of flow function $\psi_1(x, y)$

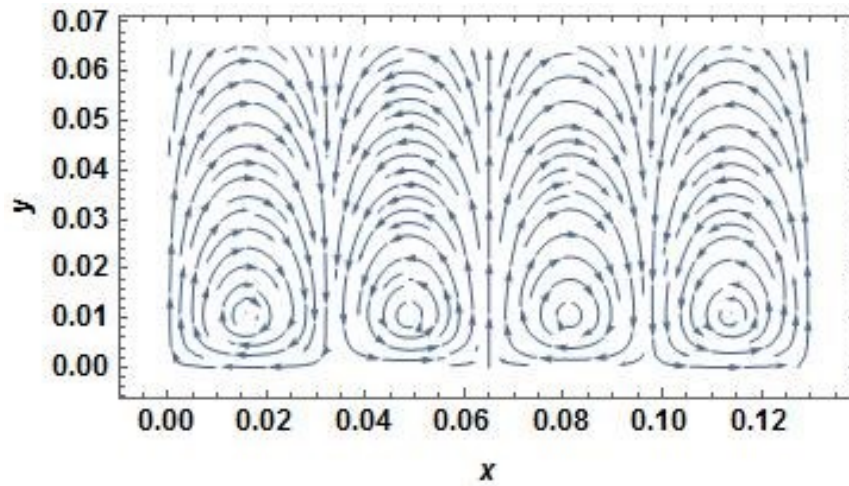


Fig. 4. Vector field of flow function $\psi_2(x, y)$

In calculations the following data were used:

$$w(x, t) = A \cos\left(\frac{\pi}{L} x\right) e^{j\sigma t}, \quad j = \sqrt{-1},$$

$$\nu = 1.45 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}, \quad L = 6.5 \text{ cm}, \quad A = 0.08 \text{ cm}, \quad \sigma = 120\pi \text{ rad} / \text{s}.$$

Summary

It is experimentally shown that division of nanoparticles according to the sizes into surfaces of the fluctuating plate is possible, and with a frequency about 1 kHz.

Numerical modelling taking into account decomposition on amplitude to the second order shows (Fig. 4) that streams over the fluctuating plate have vortex structure with the period equal $L/2$. The next whirlwinds rotate in mutually opposite directions with the centers near a plate. Outflow comes from a plate in the neighborhood of nodal points, and dribble to a plate in the neighborhood of crests of a standing wave where particles of shallow fraction in the form of round clouds (Fig. 1-2) accumulate.

References

- [1] T. Acikalin, A.Ramah, S.V.Garimella, Two-dimensional streaming flows induced by resonating thin beams, *J.Acoust.Soc. Am.* 2003. v.114 N.4 pt.1 1785-1795.
- [2] M. Dorrestijn, Chladni Figures Revisited based on nanomechanics, *Physical Review Letters*, 98 (2007) 026102
- [3] H. Schlichting, *Boundary layer theory*, McGraw-Hill, New-York, 1955.

УДК 537.523

Структура и свойства композитных покрытий TiN-Cu, синтезированных в вакууме методом электродугового испарения и магнетронного распыления

© Д.Б.-Д. Цыренов, А.П. Семенов, Н.Н. Смирнягина, И.А. Семенова¹

¹ - Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,

г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-mail: dmitriyzak@mail.ru

Аннотация

В данной работе исследованы структура и свойства покрытий TiN и TiN–Cu полученных по гибридной технологии вакуумно-дугового испарения титановой мишени и ионно-плазменного распыления медной мишени. Эксперименты проведены в плазмохимическом реакторе новой конструкции с возможностью инжекции паров меди в область синтеза TiN через разделительную диафрагму с изменяемым дозирующим отверстием.

Ключевые слова: дуговой испаритель, планарный магнетрон, слои, структура, покрытия, нанокompозит, TiN.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE TIN-CU COATINGS, SYNTHESIZED BY METHOD OF ELECTRIC ARC EVAPORATION AND MAGNETRON SPUTTERING IN A VACUUM

D.B-D. Tsyrenov, A.P. Semenov, N.N Smirnyagina, I.A. Semenova¹

¹ - Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia,

e-mail: dmitriyzak@mail.ru

Abstract

In this paper, we studied the structure and properties of TiN and TiN–Cu coatings obtained by a hybrid technology of vacuum arc evaporating of a titanium target and ion-plasma sputtering of a copper target. To conduct the experiments a plasma-chemical reactor of new-design with the possibility of injecting copper vapor into the region of TiN synthesis through a separating diaphragm with a variable metering aperture was used.

Keywords: arc evaporator, planar magnetron, layers, structure, coatings, nanocomposite, TiN.

Широкое распространение для осаждения нитридных износостойких покрытий получили реактивное магнетронное распыление и вакуумно-дуговое

осаждение позволяющие получать тонкие (3-7 мкм) покрытия для защиты рабочей поверхности материалов от износа. В данной работе предложен новый подход [1] создания композитных защитных покрытий на основе TiN путем инъекции паров меди в область синтеза TiN на основе сопряжения двух газоразрядных процессов, дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu, в конструкции установки [2]. Выполнено исследование по изучению состава, структуры и прочностных характеристик, полученных при различных режимах нанесения слоев TiN и композита TiN-Cu с учетом конструктивных особенностей установки. Оптимально подобранный состав покрытия (TiN-ат.% Cu) позволит увеличить стойкость твердосплавного режущего инструмента в несколько раз.

Для проведения процесса синтеза (осаждения) нанокристаллических композитных покрытий TiN-Cu использовался модернизированный плазмо-химический реактор, на основе стандартной вакуумной серийной установки ВУ-1Б. Общий вид плазмо-химического реактора показан на рисунке 1.



Рис. 1. Общий вид установки

Покрытия TiN-Cu осаждали в парах меди в режиме испарения титана в аргон и азотсодержащей плазме, диссоциации молекулярного азота $N_2 \leftrightarrow 2N$ и химической реакции Ti и N. В качестве подложек использовались образцы, выполненные из плавленного кварца (SiO_2), размером 15x15 мм. и толщиной 2 мм. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Phaser 2D Bruker ($Cu_{k\alpha}$ - излучение). Микроструктуру слоев исследовали на микроскопе

МЕТАМ РВ-22. Микротвердость сформированных слоев определяли на микротвердомере ПМТ-3.

В таблице 1 указаны технологические параметры процесса, использовавшиеся при проведении экспериментов.

Таблица 1.

Технологические параметры формирования композитного покрытия TiN-Cu
(подложка – плавленый кварц)

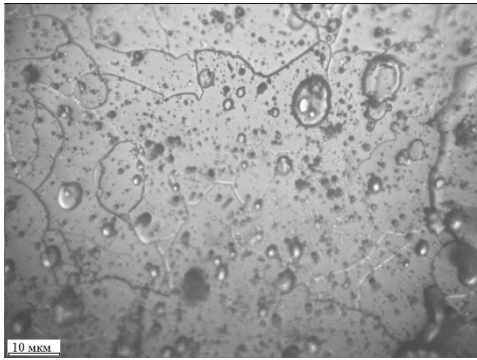
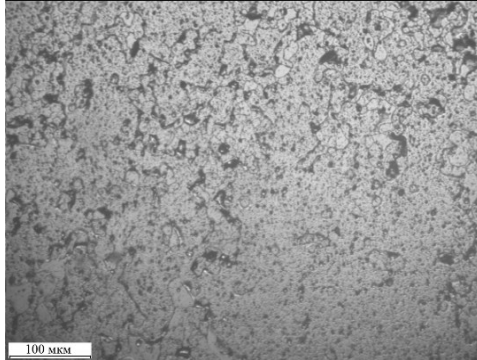
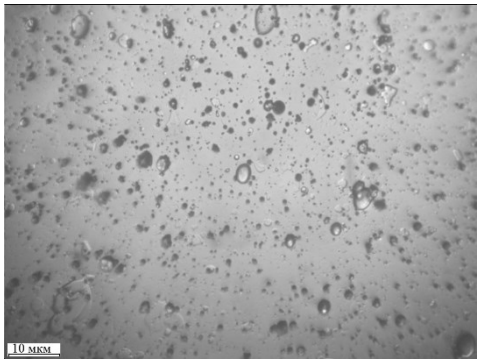
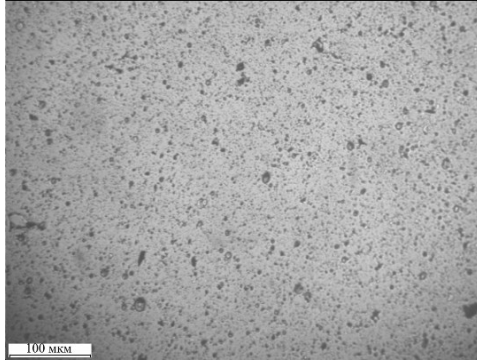
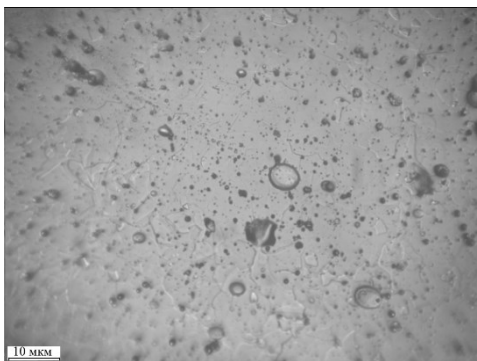
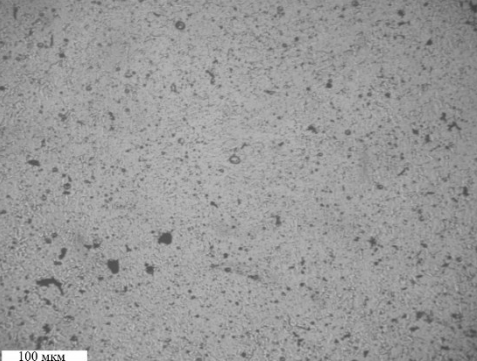
№ обр.	Расстояние катод магнетрона-подложка, мм	Расстояние катод испарителя-подложка, мм	Ток дугового разряда, А	Ток разряда магнетрона, А	Давление в камере, Торр	Время напыления, мин
а	190	230	80	0,9	2×10^{-3}	10
б	190	230	80	0,9	4×10^{-3}	10
с	190	230	80	1,1	8×10^{-3}	10

В ходе проведения экспериментов менялся состав реакционного газа (аргон, смесь азот+аргон), давление в камере, время нанесения. В ходе ранее проведенных исследований были определены оптимальные значения тока дуги и тока разряда магнетрона и их значения не менялись [3]. Увеличение тока разряда магнетрона и давления азота, согласно рентгенофазовому анализу, позволило наблюдать рефлексы отражений меди, интенсивность которых составляет около 1-2% (табл. 1 (с)). Исходя из конструктивных особенностей определены оптимальные расстояния катод испарителя - подложка и катод магнетрона – подложка (табл. 1) которые позволяют добиться равномерного распределения осажденных слоев по подложке [4]. Толщина слоев TiN и композита TiN-Cu составила от 2-3 мкм. до 5-7 мкм. в зависимости от времени осаждения.

Строение поверхности покрытий TiN и TiN-Cu и средние значения микротвердости представлены в таблице 2. Покрытие в случае с образцом с (режим с табл. 1) имеет достаточно однородную структуру, с небольшими включениями капельной фазы. В случае с образцами, а и б (режимы а и б табл. 1), наблюдается более неоднородная структура с включениями капель титана

размером до 12 мкм в поперечном сечении. Измерение микротвердости показало достаточно равномерное распределение ее по поверхности образцов. Значения микротвердости покрытий образцов были разными и составили от 22 до 27 ГПа.

Таблица 2.

№	НК, МПа	Фотографии поверхности слоев TiN и TiN-Cu на плавленном кварце (SiO ₂)	
a	22300		
b	23665		
c	27259		

Ранее проведенные исследования [2] позволили добиться большего содержания меди в покрытии и уменьшения размеров кристаллитов TiN до 100 нм. Добиться схожих значений в данной работе не удалось. Скорее всего, это связано с невозможностью на данном этапе исследований точно контролировать количественное содержание напускаемого аргона и азота для достижения оптимальной пропорции смеси газов. Предполагаем, что значения

микротвердости для образца с (табл. 2) возросли благодаря тому, что в условиях эксперимента, в процессе реакции Ti и N в парах Cu, Cu вытесняется на границу между зёрнами TiN. Медь блокирует рост столбчатой структуры кристаллитов TiN, способствуя наноструктурированию композитных покрытий TiN-Cu.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России (проект № 0336-2016-0005).

Литература

1. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Сушенцов Н.И. // Труды III Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. С. 129-132.
2. Семенов А.П., Цыренов Д.Б.-Д., Семенова И.А. // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 6. С. 119-122.
3. Tsyrenov D.B-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // Acta Polytechnica. 2015. № 55. P. 136.
4. Tsyrenov D.B-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. - 2017. - Vol. 830. - N 012091.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМОДИФИКАТОРОВ

© Н.Н. Смирнягина¹, Б.О. Цыренов¹, Л.А. Урханова^{1,2}, С.А. Лхасаранов²

¹ - Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,

г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-mail: bulatzsk@gmail.com, smirnyagina09@mail.ru

² - Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Россия г.Улан-Удэ, ул. Ключевская, д. 40В, строение 1

Аннотация

В статье рассматриваются результаты моделирования гидратации портландцемента в присутствии углеродного наномодификатора. В качестве углеродного наномодификатора используется углеродный конденсат полученный плазмохимическим методом, который содержит фуллерены C₆₀, C₇₀ и углеродные нанотрубки. Углеродный конденсат получен при атмосферном давлении при эрозии электродов в высокочастотной плазме дугового разряда. В зависимости от параметров синтеза получен углеродный наномодификатор различного состава для модификации портландцемента с целью улучшения физико-механических свойств полученного композита. Использование углеродного наномодификатора в минимальных количествах добавки (10⁻² – 10⁻³ масс %) позволяет улучшать свойства цементного камня путем влияния на кинетику гидратации и фазовый состав конечного композита.

Ключевые слова: нанотехнологии, фуллерены, углеродный наномодификатор, портландцемент

THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF PORTLAND CEMENT HYDRATION MODIFIED BY CARBON NANOMODIFIERS

N.N. Smirnyagina¹, B. O. Tsyrenov¹, L.A. Urkhanova^{1,2}, S. A. Lkhasaranov²,

¹ - Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia,

e-mail: bulatzsk@gmail.com, smirnyagina09@mail.ru

² - East Siberia State University of Technology and Management, 40V Klyuchevskaya ul., Ulan-Ude, Russia, 670013

Abstract

The article discusses results of modeling the hydration of Portland cement by carbon nanomodifier. As a carbon nanomodifier, carbon condensate obtained by the plasmochemical method, which contains fullerenes C₆₀, C₇₀ and carbon nanotubes, is used. Carbon condensate is obtained at atmospheric pressure with the evaporation of graphite rods in high-frequency arc discharge plasma. A carbon nanomodifier of different composition is used to modify Portland cement to improve the physical and mechanical properties of the resulting composite. The use of a carbon nanomodifier in minimal amounts of the additive (10⁻² - 10⁻³ wt %) improves the properties of the cement stone by influencing hydration kinetics and phase composition of the final composite.

Keywords: nanotechnologies, fullerenes, carbon nanomodifiers, Portland cement

Введение

В виду того, что цементный композит при гидратации, является сложной, многокомпонентной системой, для исследования используется модель

термодинамического равновесия. Достоинством термодинамического метода является его универсальный характер, позволяющий исследовать произвольные по химическому составу системы на основании одной только справочной информации о термодинамических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ – компонентов равновесия. Учитывая, что введение углеродных наноматериалов приводит к значительному эффекту улучшения основных свойств цемента и бетона представляет интерес исследование влияния углеродного наномодификатора на гидратацию портландцемента методом термодинамического моделирования.

Экспериментальная часть

Термодинамическое моделирование гидратации портландцемента было проведено в программном комплексе TEPRA.[3] Программа TEPRA позволяет во всех случаях находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных). Исходный состав системы: портландцемент (минеральный состав, Таблица 1), вода (H₂O), углеродный наномодификатор (углерод C, фуллерен C₆₀, фуллерен C₇₀). Экспериментальные исследования влияния углеродного наномодификатора (УНМ), содержащего фуллерены C₆₀ и C₇₀, на прочностные характеристики были проведены в работе [4,5].

Таблица 1. Фазовый состав портландцемента

Минерал	Содержание, %
3CaO·SiO ₂	65
2CaO·SiO ₂	13
3CaO·Al ₂ O ₃	6
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	13
MgO	1,06
SO ₃	2,57

Результаты и обсуждение

Для термодинамического моделирования на первом этапе требовалось добавить в базу данных программы TEPRA термодинамические данные фуллеренов C_{60} и C_{70} , и группы силикатов, участвующих в процессе затворения цементного камня. Расширение базы данных и уточнение, ранее внесенных свойств проведено с помощью специальной сервисной программы INFO. В результате обзора и поиска литературных данных были добавлены в базу данных термодинамические свойства веществ: фуллерены (C_{60}, C_{70}), алюминаты ($CaAlO_4, CaAl_4O_6$), алюмосиликаты ($CaAl_2Si_2O_4$), феррат ($Ca_2Fe_2O_5$), силикаты ($CaSiO_3, Ca_2SiO_4, Ca_3Si_2O_7, Ca_3SiO_5$ и др.), алюминат кальция ($Ca_3Al_2O_6$), моносulфоалюминат кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) и др.

Термодинамическое моделирование проведено в программе TEPRA с обновленной базой данных. Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить термодинамические свойства системы (равновесную теплоемкость C_p , энтропию ΔS , полную энтальпию ΔH) и мольные составы фаз. Расчеты проведены в температурном интервале 298-898 К в при давлении 0,1 МПа (Рис.1).

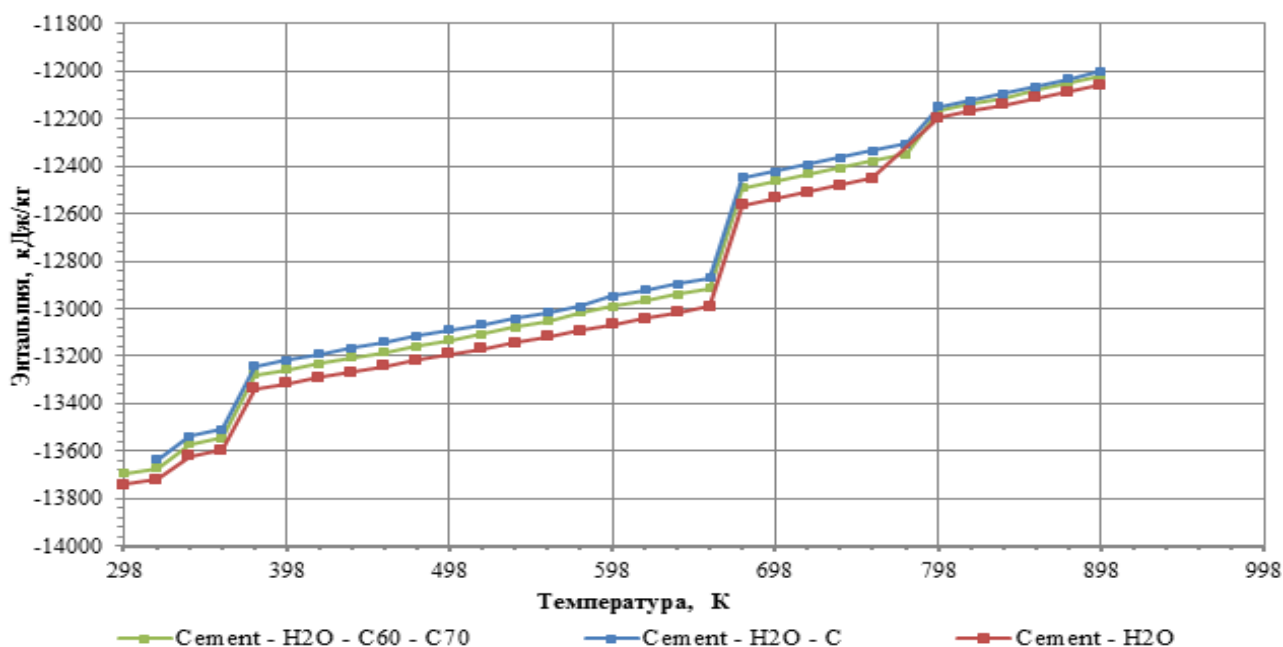


Рис.1 Изменение энтальпии в реакционной смеси цемент – 25 масс% воды – 0,01 масс% С

По результатам расчетов в системе «цемент - вода - наномодификатор» изменяется полная энтальпия системы при введении УНМ, в состав которого

входят фуллерены C_{60} и C_{70} . Анализ зависимости $\Delta H(T)$ в определенных температурных интервалах выявил резкие изменения энтальпии, которые можно отнести к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанных с образованием новых или промежуточных соединений в присутствии углерода/фуллеренов. Изменение энтальпии при введении УНМ свидетельствует о более полном протекании реакций.

Степень гидратации цемента может быть определена различными способами посредством измерения: количества $Ca(OH)_2$ в тесте; тепловыделения при гидратации; количества негидратированного цемента (с помощью рентгеноструктурного анализа), а также косвенного по прочности цементного камня.[1,2].

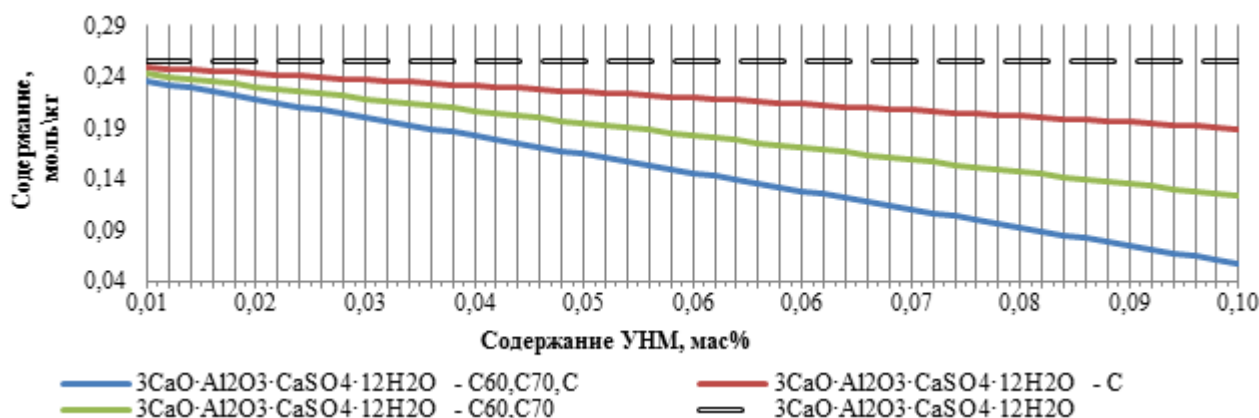


Рис.2 Изменение выхода фазы $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$

Были проведены расчеты выхода фаз портландита $Ca(OH)_2$ и моносulfоалюмината кальция вида $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ [6] в зависимости от количества УНМ (Рис.2,3). При увеличении количества УНМ возрастает выход портландита, но уменьшается выход моносulfоалюмината кальция. При этом оптимальное количество соответствует минимальному количеству добавки УНМ, что согласуется с экспериментальными данными по исследованию влияния УНМ на прочность цементного камня [4,5]. Эффект действия УНМ имеет экстремальный характер и в наибольшей мере проявляется в количестве 10^{-2} - 10^{-3} мас.%.

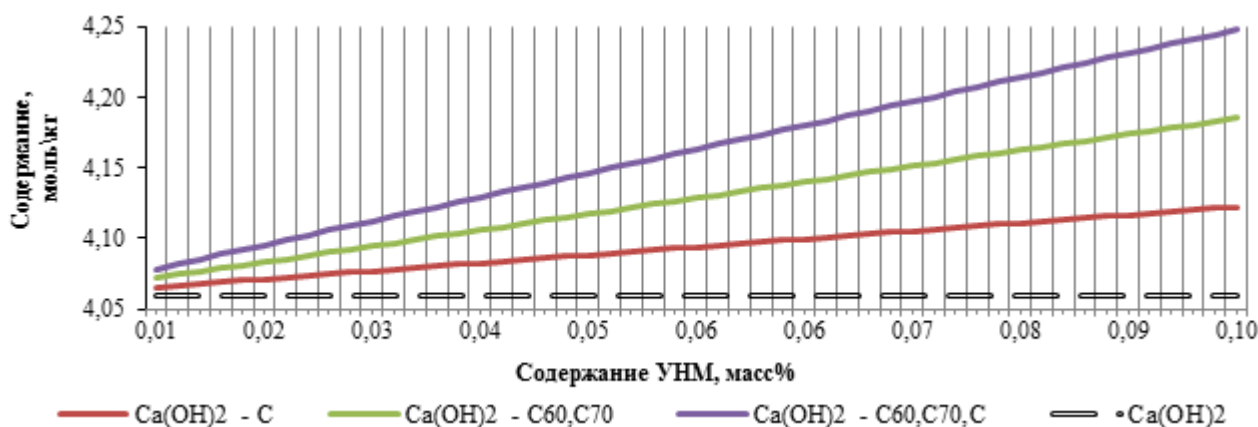


Рис.3 Изменение выхода фазы Ca(OH)₂

Заключение

При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазовой структуры, состава и физико-механических свойств цементного камня. Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса Терра показали, что при введении УНМ происходит изменение свойств системы и фазового состава гидратных новообразований. Количественное и качественное изменение состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного композита.

Литература

1. Пухаренко Ю. В., Рыжов Д.И., Староверов В.Д.. Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа //Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12. – №. 7 (106). С.718-723
2. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Летенко Д.Г., Староверов В.Д. Модифицирование цементных композитов смешанным нанокремнеземным материалом фуллероидного типа //Технологии бетонов. – 2013. – №. 12. – С. 13-15.
3. Трусов Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах //III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия. – 2005. – С. 24-26.
4. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Kanakin S.V., Lkhasaranov S.A., Semenova I.A., Tsyrenov B.O., Dashev D.E., Khaltarov Z.M. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 168. P. 012059. DOI: 10.1088/1757-899X/168/1/012059.
5. Смирнягина Н.Н., Цыренов Б.О., Дашеев Д.Э., Семенов А.П., Семенова И.А., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А // Плазменная эмиссионная электроника. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С.226-234.
6. Winnefeld F., Lothenbach B. Phase equilibria in the system Ca₄Al₆O₁₂SO₄–Ca₂SiO₄ – CaSO₄ – H₂O referring to the hydration of calcium sulfoaluminate cements //RILEM Technical Letters. 2016. Vol.1. P.10-16

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПЕРЕХОДНОГО КЛАССА VT22.

© И. П. Мишин, Е. В. Найденкин, И. В. Раточка, О. Н. Лыкова,
А.И.Манишева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634055, Россия, г. Томск, пр-т. Академический, 2/4.
е-майл: mishinv1@yandex.ru

Аннотация

В работе проведено исследование влияния режимов радиально-сдвиговой прокатки и последующего старения на формирование структуры и механические свойства титанового сплава VT22. Показано, что радиально-сдвиговая прокатка позволяет получить в указанном сплаве ультрамелкозернистую структуру. При этом условия деформации существенным образом влияют на формирование структурно-фазового состояния. Последующее старение позволяет существенно повысить механические свойства титанового сплава VT22 с сохранением удовлетворительной пластичности.

Ключевые слова: титановый сплав, радиально-сдвиговая прокатка, ультрамелкозернистая структура, механические свойства, однородность, отжиг, фазовые превращения.

INFLUENCE OF THE MECHANOTHERMIC TREATMENT MODES ON THE STRUCTURAL-PHASE STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE TITANIUM ALLOY OF THE TRANSITION CLASS VT22

I. P. Mishin, E. V. Naydenkin, I. V. Ratochka, O. N. Lykova, A. I. Manisheva

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055 Russia
e-mail: mishinv1@yandex.ru

Abstract

The influence of the regimes of radial-shear rolling with subsequent aging on the formation of the structure and mechanical properties of the near β titanium alloy VT22 was studied. It is shown that radial-shear rolling allows obtaining an ultrafine structure in the titanium alloy. Wherein, the conditions of deformation significantly influence on the formation of the structural-phase state. Subsequent aging allows significantly improve the mechanical properties of titanium alloy VT22 while maintaining satisfactory plasticity.

Keywords: titanium alloy, radial shear rolling, ultrafine structure, mechanical properties, homogeneity, annealing, phase transformations

Развитие авиакосмической и автомобильной техники связано с разработкой и внедрением новых конструкционных материалов, отвечающих современным требованиям. Такие материалы должны обладать повышенными эксплуатационными, а также технологическими свойствами. Весьма перспективными с этой точки зрения представляются титановые сплавы псевдо β и переходного класса, которые и сейчас широко используются в указанных отраслях промышленности [1-2]. Формирование ультрамелкозернистой

структуры в этих сплавах позволит повысить их удельную прочность и расширить область применения в качестве конструкционных материалов для авиа- и машиностроения.

В качестве исходного материала был выбран промышленный титановый сплав ВТ22. В качестве метода формирования ультрамелкозернистой структуры использовали радиально-сдвиговую прокатку, позволяющую получать объемные образцы в виде круглых прутков [3-4]. Прокатку проводили в интервале температур 850-650 °С. Перед прокаткой исходную заготовку нагревали в печи при температуре 850°С в течение 30 мин. Перед следующей прокаткой температуру нагрева снижали на 50 °С. Также пропорционально диаметру прутка уменьшали время нагрева. После прокатки при температуре 750 °С следующую прокатку проводили при различных температурах: I режим – 750 °С; II режим – 700 °С; III режим – 650 °С. После каждой прокатки прутки закаливали в воду. Общий коэффициент вытяжки составил 3,3, истинная деформация ~1,2.

В состоянии поставки сплав ВТ22 представляет собой смесь α -фаз (58 %) и β -фаз (42 %) [3]. Проведенные исследования структуры, показали, что средний размер зерен исходного прутка промышленного титанового сплава ВТ22 в поперечном сечении составляет 150 мкм. Внутри β -зерен наблюдаются тонкоигольчатые выделения α толщиной 130 нм, по границам зерен частицы α -фазы порядка 0,7 мкм (рис. 1).

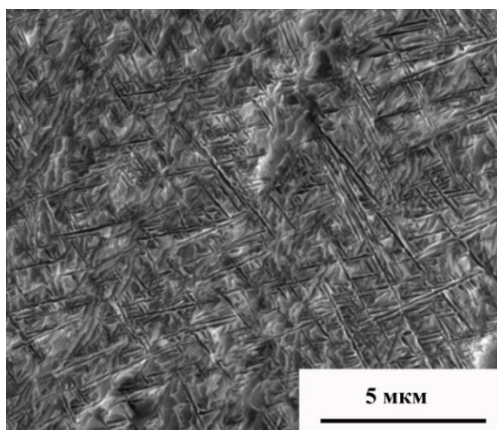


Рисунок 1. Структура сплава ВТ22 в состоянии поставки.

Исследования образцов после радиально-сдвиговой прокатки показали, что происходит измельчение субзеренной структуры. Прокатка приводит к коагуляции и растворению $\alpha(\alpha'')$ -фаз (рис.2). По данным просвечивающей электронной микроскопии в сплаве ВТ22 формируется зёрно-субзеренная структура со средним размером

элементов 0,7 мкм [3]. При прокатке по режиму I различий в структуре по сечению прутка не наблюдается.

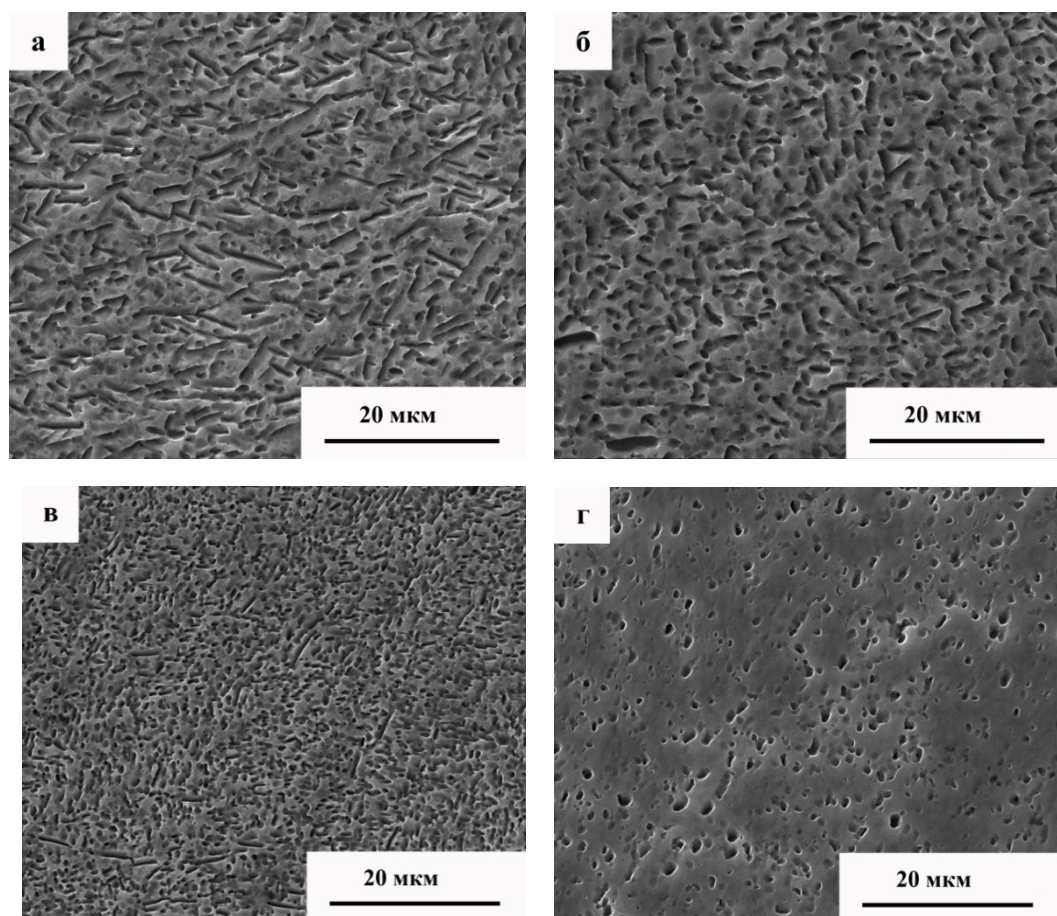


Рисунок 2. Структура сплава VT22 после поперечно-винтовой прокатки (а, б – режим I; в, г – режим III). а, в – центральная область прутка, б, г – краевая область прутка.

Фазовый состав в обеих областях практически одинаковый: α -фаза ~10 %; β -фаза ~90 %. При прокатке по режимам II и III появляется неоднородность структурно-фазового состояния по диаметру прутка, увеличивающаяся с уменьшением температуры прокатки (рис.2 в, г).

По видимому, снижение температуры прокатки приводит к тому, что деформация локализуется в поверхностных слоях толщиной 3-5 мм, в результате чего происходит разогрев этих областей. Чем ниже температура прокатки, тем больше сказывается разогрев. В результате в этих областях растворение и коагуляция α -фазы протекает более интенсивно (рис. 2 г). Содержание α -фазы при прокатке по режиму II в центральной области прутка составляет 34 %, а в краевой – 17 %. После прокатки по режиму III – 24 % и 2 %, соответственно.

Тем не менее, формирование такой структурно-фазовой неоднородности не приводит к различию механических свойств между центральной и краевой областью прутка. Более того, механические свойства образцов прокатанных по всем трем режимам практически не отличаются (таб.1). Микротвердость однородна по сечению в прутках, прокатанных по всем трем режимам и равна $\sim 3,2 \pm 0,1$ ГПа. Пределы прочности σ_B и текучести $\sigma_{0,2}$ составляют около 1000 МПа и 900 МПа соответственно. Наблюдаемое увеличение пластичности, по-видимому, связано с меньшим содержанием частиц более прочной α -фазы.

Старение образцов прокатанных по режиму I при температуре 550 °С в течение 5 часов позволяет повысить их механические свойства. Так, σ_B и $\sigma_{0,2}$ повышаются в 1,3 раза по сравнению с состоянием поставки и 1,7 раза по сравнению с состоянием после прокатки. Микротвердость однородна по сечению образца - 4,9 ГПа (таб. 1.). При этом происходит снижение пластичности в 4 раза. После отжигов проявляется влияние сформированной прокаткой по режимам II и III структурно-фазовой неоднородности на механические свойства. Микротвердость центральной области прутка возрастает до 4,7 ГПа, краевой до 5,1 ГПа. У образцов, прокатанных по II режиму, пределы прочности и пластичности после отжига центральной и краевой области различаются на 170 МПа. Образцы после отжига вырезанные из краевой области прутка прокатанного по режиму III при испытаниях хрупко разрушались в захватах.

Таблица 1. Механические свойства.

Режим прокатки		H _ц , ГПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Состояние поставки		4,2	1300	1200	7
Режим I		3,1	994	920	8
Режим I + отжиг 450 °С, 5 ч		4,9	1700	1600	2
Режим II	центр	3,3	1030	900	9
	край	3,2	1020	900	10
Режим II + отжиг 450 °С, 5 ч	центр	4,8	1517	1400	5
	край	5,1	1689	1570	1,5
Режим III	центр	3,2	990	900	12
	край	3,1	1000	940	13
Режим III + отжиг 450 °С, 5 ч	центр	4,7	1689	1600	3
	край	5,1	1180	-	-

Исследования структуры показало, что в результате проведенного старения в зернах и по границам β -фазы наблюдается выделение вторичной α -фазы. В центральных областях прутков α -фазы выделяется в виде тонких игл. В краевых областях прутков прокатанных по режимам II и III выделение α -фазы происходит преимущественно в виде мелкодисперсных частиц (рис. 3 б). Это, по-видимому, и приводит к неоднородности механических свойств.

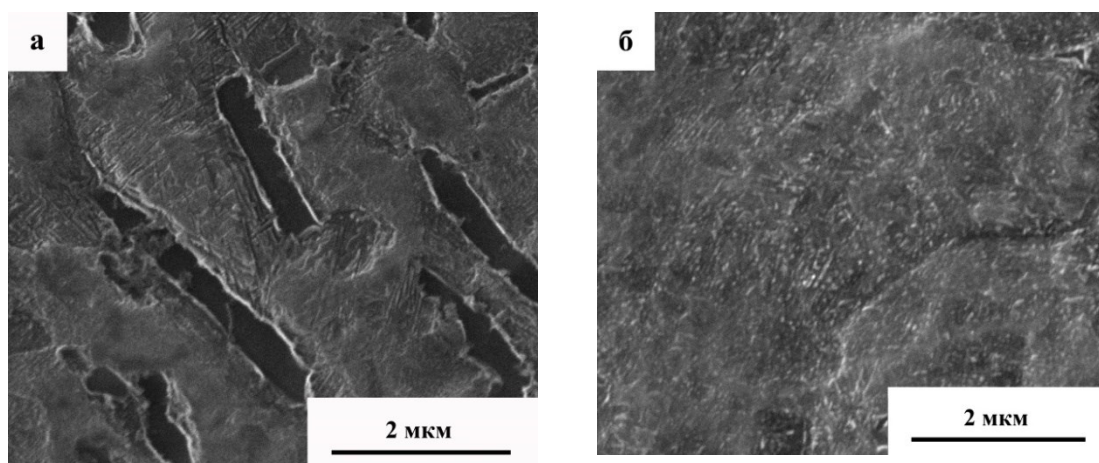


Рисунок 3. Структура сплава VT22 после поперечно-винтовой прокатки по режиму III и последующего старения при температуре 550 °С 5 часов. а – центральная область прутка, б – краевая область прутка.

Таким образом, проведенные исследования показали, что температура последнего прохода радиально-сдвиговой прокатки существенным образом влияет на формирование структурно-фазового состояния сплава VT22 при последующем старении. В результате указанной термомеханической обработки в сплаве может быть сформирована однородная ультрамелкозернистая структура с высокими механическими свойствами ($\sigma_B=1500-1700$ МПа, $\sigma_{0.2}=1400-1600$ МПа, $\delta=1,5-5$ %).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-19-00033).

Литература

1. Lütjering G., Williams JC. Titanium. Engineering materials, processes. – Berlin: Springer, 2007. – P. 1-39.
2. A. Mouritz. Introduction to Aerospace Materials. - Woodhead Publishing Ltd, 2012. – 621 p.
3. E. V. Naydenkin, I. V. Ratochka, I. P. Mishin, O. N. Lykova Evolution of the structural-phase state of a VT22 titanium alloy during helical rolling and subsequent aging // Russian physics journal 58, 1068-1073 (2015)
4. Сурикова Н.С., Панин В.Е., Наркевич Н.А., Мишин И.П., Гордиенко А.И. Создание поперечно-винтовой прокаткой многоуровневой иерархической мезосубструктуры и ее влияние на механическое поведение аустенитной стали//Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21. № 3. С. 36-47.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

© Д. С. Сандитов^{1,2}, М. В. Дармаев¹

¹ - Бурятский государственный университет, 670000, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а. e-mail: sanditov@bsu.ru

² - Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-mail: sanditov@bsu.ru

Аннотация

Изучена природа эффективного модуля упругости, установлена его связь с упругими модулями и коэффициентом Пуассона. Показано, что коэффициент Пуассона является важнейшим структурно-чувствительным свойством твердых тел, хотя меняется в небольших пределах.

Ключевые слова: *эффективный модуль упругости, коэффициент Пуассона, ангармонизм, жесткость межатомных связей.*

ELEMENTS OF THE THEORY OF ELASTICITY IN PHYSICS OF THE SOLID STATE

D. S. Sanditov^{1,2}, M. V. Darmaev¹

¹ - Department of Physics and Engineering, Buryat State University, Smolina str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia, e-mail: sanditov@bsu.ru

² - Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanovoy str., 6, Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract

The nature of the effective modulus of elasticity has been researched, its connection with the elastic modules and the Poisson's ratio has been established. It is shown that the Poisson's ratio is the most important structural-sensitive property of solids, although it varies within small limits.

Keywords: *effective modulus of elasticity, Poisson's ratio, anharmonicity, interatomic bonds stiffness.*

Введение. В физике твердого тела важную роль играет теория упругости [1]. В данном сообщении обсуждается природа коэффициента Пуассона [2] – одного из параметров данной теории – и введенного недавно нового параметра, названного эффективным модулем упругости [3, 4].

1. Коэффициент Пуассона μ , который иногда называют коэффициентом поперечной деформации, равен отношению поперечной деформации тела к его продольному удлинению при одноосном растяжении

$$\mu = -\frac{(\Delta r/r)}{(\Delta l/l)}.$$

Представляет интерес то обстоятельство, что в последнее время найдены изотропные тела с отрицательным коэффициентом Пуассона $\mu < 0$. Это означает поперечное расширение тела ($\Delta r > 0$) при одноосном растяжении, что, вообще говоря, противоречит здравому смыслу. Тем не менее это – опытный факт [5, 6]. Наряду с указанным необычным явлением обнаружена другая «аномалия», а именно однозначная связь μ с параметром Грюнайзена γ_D ,

характеризующим нелинейность силы межатомного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки [3, 7]. Эти и другие вопросы, касающиеся физического смысла коэффициента Пуассона, остаются до конца не решенными.

Обсудим природу величины μ с привлечением модели Берлина, Ротенбурга и Басерста [5] (модели БРБ), которая приводит к следующему соотношению для коэффициента Пуассона

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda}, \quad (1)$$

где $\lambda = (a_t/a_n)$ – отношение тангенциальной a_t и нормальной a_n жесткостей межатомной связи.

С точки зрения модели БРБ материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона $\mu < 0$ должны обладать высокой жесткостью связей на изгиб и малой жесткостью на осевое сжатие – растяжение: $a_t > a_n$ ($\lambda > 1$). Обычно на практике, как правило, $\mu > 0$, ибо $a_n > a_t$ и $\lambda < 1$. Поэтому в окружающем нас мире редко встречаются материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона $\mu < 0$. Таким образом, модель БРБ предсказывает в принципе возможность существования изотропных тел с отрицательной величиной $\mu < 0$. В пределе при $\lambda \rightarrow \infty$ получаем нижний предел $\mu = -1$.

Поскольку сдвиговая жесткость a_t связана с силой трения (с диссипацией энергии деформирования), можно ожидать зависимость λ от нелинейных эффектов, например, от параметра Грюнайзена γ_D :

$$\gamma_D = \frac{\beta V B}{C_V}, \quad (2)$$

где β – коэффициент объемного теплового расширения, V – молярный объем, B – изотермический модуль объемного сжатия, C_V – молярная теплоемкость.

В самом деле, из формулы БРБ (1) и уравнения Беломестных – Теслевой [8]

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right) \quad (3)$$

вытекает ожидаемая однозначная взаимосвязь λ и γ_D

$$\lambda = \frac{1.5 - \gamma_D}{\gamma_D}. \quad (4)$$

Примечательно, что соотношение Беломестных – Теслевой (3) находится в согласии с уравнением Грюнайзена (2) [3, 7].

Рассмотрим изменения величин μ , λ и γ_D при увеличении содержания окиси натрия Na_2O в натриевосиликатных стеклах $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (табл. 1). Введение Na_2O в кварцевое стекло SiO_2 приводит к разрыву некоторых связей Si-O-Si с появлением ионной группировки

(подрешетки) $\text{Si} - \text{O}^- \text{Na}^+$, ангармонизм колебаний которой выражен значительно сильнее, чем у кремнекислородной сетки. Чем больше содержание Na_2O , тем больше ионных комплексов в структуре, тем больше ангармонизм (γ_D). Рост γ_D приводит к снижению λ (см. (4)). В свою очередь, согласно уравнению (1), снижение λ увеличивает коэффициент Пуассона [от $\mu = 0.17$ до $\mu = 0.25$ (табл. 1)].

Таблица 1. Коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена кварцевого стекла SiO_2 и натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [13]

Na_2O	SiO_2	μ	γ_D	λ
0	100	0.17	1.2	0.25
15	85	0.20	1.3	0.15
25	75	0.23	1.4	0.07
35	65	0.25	1.5	0

В аморфных органических полимерах на коэффициент поперечной деформации μ заметное влияние оказывают «боковые привески» основной цепи макромолекулы [9]. Минимальным значением μ обладает полиэтилен, у которого «боковой привеской» служит легкий атома водорода. Замещение его более крупными и тяжелыми атомами фтора при переходе от полиэтилена к политетрафторэтилену приводит к существенному росту μ . Это объясняется усилением ангармонизма колебаний решетки (γ_D), влекущим за собой снижение λ . В свою очередь, за снижением λ следует рост μ .

Очевидна зависимость относительной сдвиговой жесткости $\lambda = (a_t/a_n)$ от плотности поперечных связей n , определяемой как число валентных связей на один катион [10]. Ясно, что с ростом n убывает ангармонизм (γ_D) и соответственно растет λ , что приводит к снижению коэффициента Пуассона μ .

Таким образом, коэффициент Пуассона μ (параметр теории упругости) закономерно зависит от особенностей атомно-молекулярного строения твердых тел через величину λ , тесно связанную с ангармонизмом (γ_D).

2. Представляет определенный интерес произведение плотности тела ρ и квадрата среднеквадратичной скорости волн деформации v_k^2 [3, 4]: $K = \rho v_k^2$, которое названо нами эффективным модулем упругости [4], поскольку обладает общими признаками, характерными для упругих модулей. Величина v_k^2 является инвариантом суммы квадратов скоростей распространения продольных (v_l) и поперечных (v_s) акустических волн [1, 8]

$$v_k^2 = \frac{v_l^2 + 2v_s^2}{3}. \quad (5)$$

Установим связь эффективного модуля упругости K с модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона μ и покажем, что отношение G / K является однозначной функцией коэффициента Пуассона, как и отношения известных упругих модулей, например, отношение G / B . Разделив $G = \rho v_s^2$ на $K = \rho v_k^2$, получаем следующее соотношение

$$\frac{G}{K} = \frac{v_s^2}{v_k^2}. \quad (6)$$

С помощью формулы (5) правую часть этого равенства выразим через квадраты продольной и поперечной скоростей звука

$$\frac{v_s^2}{v_k^2} = 3 \left(\frac{v_l^2}{v_s^2} + 2 \right)^{-1}. \quad (7)$$

В теории упругости отношение (v_l^2 / v_s^2) у изотропных тел является функцией коэффициента Пуассона [1]

$$\frac{v_l^2}{v_s^2} = 2 \left(\frac{1 - \mu}{1 - 2\mu} \right). \quad (8)$$

Подставив (8) в выражение (7), а затем (7) – в соотношение (6), приходим к заключению, что отношение модуля сдвига к эффективному модулю упругости G / K является функцией только коэффициента Пуассона μ

$$\frac{G}{K} = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - 2\mu}{2 - 3\mu} \right). \quad (9)$$

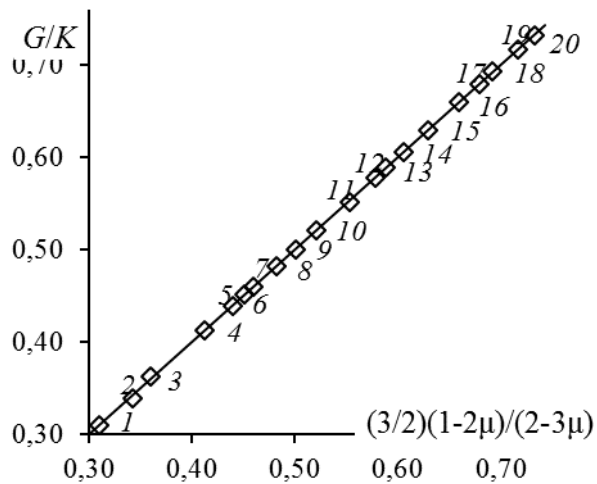


Рис. 1. Зависимость отношения модуля сдвига и эффективного модуля упругости (G / K) от функции коэффициента Пуассона $(3/2)(1-2\mu)/(2-3\mu)$ для кристаллических твердых тел.

1 – In, 2 – ArCl, 3 – NaA тартрат, 4 – Pd, 5 – $Pb(NO_3)_2$, 6 – Ag, 7 – V, 8 – Cu, 9 – Bi, 10 – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 11 – RbCl, 12 – NH_4Cl , 13 – Fe_3O_4 , 14 – GaAs, 15 – LiF, 16 – Аргонит, 17 – Турмалин, 18 – $ZrSiO_4$, 19 – SiO_2 , 20 – Be.

Как видно из рис. 1 и 2, зависимость отношения G / K от функции коэффициента Пуассона в этом равенстве $(3/2)(1-2\mu)/(2-3\mu)$ является линейной, причем в соответствии с полученным выражением (9) прямая проходит через начало координат с тангенсом угла наклона, равным единице, что подтверждает справедливость зависимости (9) для рассматриваемых кристаллических (рис. 1) и стеклообразных твердых тел (рис. 2). В предыдущих работах [3,

4] было установлено, что отношение модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости (B / K) также является однозначной функцией коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$.

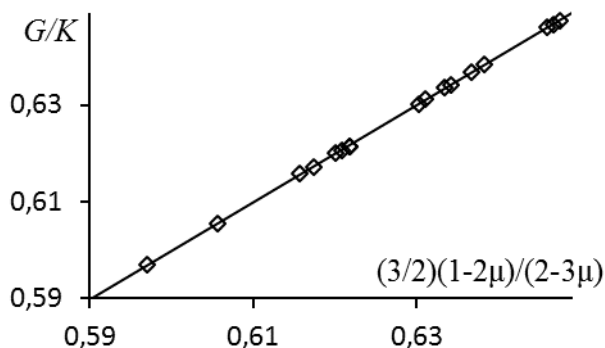


Рис. 2. Зависимость отношения (G / K) от функции коэффициента Пуассона $(3/2)(1-2\mu)/(2-3\mu)$ для натриевоалюмосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при различных содержаниях окислов.

В отличие от известных упругих модулей одной из характерных особенностей введенной нами величины $K = \rho v_k^2$ оказывается ее тесная связь с параметром Грюнайзена γ_D – мерой нелинейности силы межатомного взаимодействия (ангармонизма) [4]

$$K = \frac{3}{2} \left(\frac{B}{\gamma_D} \right). \quad (10)$$

Кроме того, у стеклообразных материалов одного типа, у которых $\mu \approx \text{const}$, между эффективным модулем упругости K и такой нелинейной характеристикой как предел текучести σ_y , выше которого наблюдается пластичность стекол, наблюдается линейная корреляция. По формулам типа (10) можно вычислять параметр Грюнайзена на основе данных только механических испытаний, тогда как по известному уравнению Грюнайзена (4) величина γ_D рассчитывается по данным главным образом о теплофизических характеристиках (β, C_V).

Таким образом, эффективный модуль упругости может оказаться полезной величиной при рассмотрении механических свойств стекол с учетом ангармонизма.

Заключение. Из приведенных данных видно, что коэффициент Пуассона, несмотря на изменение его значений в небольших пределах, относится к одному из важнейших структурно-чувствительных свойств твердых тел. на данном этапе приходится допускать однозначную связь μ с параметром Грюнайзена – мерой ангармонизма, что требует в дальнейшем детального обоснования. Это обстоятельство касается общей проблемы взаимосвязи гармонических (линейных) и ангармонических (нелинейных) величин [11].

Представляет определенный интерес введенный сравнительно недавно эффективный модуль упругости [3, 4], тесно связанный с параметром Грюнайзена – мерой ангармонизма. Его отношение к модулю сдвига является однозначной функцией коэффициента Пуассона. Он может оказаться полезным при анализе механических свойств твердых тел с учетом ангармонизма.

Литература

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Физматгиз, 1962. - 270 с.
2. Поперечная деформация и нелинейность силы межатомного взаимодействия твердых тел / Сандитов Д.С. // ДАН **486** (1), 34-38 (2019).
3. Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль упругости твердых тел / Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. // ЖТФ **81** (11), 77-83 (2011).
4. Эффективный модуль упругости и параметр Грюнайзена халькогенидных стекол системы As-Tl-S / Сандитов Д.С., Дармаев М.В. // Неорганич. материалы **55** (6), 660-665 (2019).
5. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона / Берлин А.А., Ротенбург Л., Басерст Р. // Высокомолек. соед. Сер. Б. **33** (8), 619-621 (1991).
6. Структура стекол с отрицательным коэффициентом Пуассона / Сандитов Д.С., Мельниченко Т.Д., Мантатов В.В., Петрушова О.В., Мельниченко Т.Н. // Деформация и разрушение материалов (4), 11-17 (2009).
7. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел / Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // ЖТФ **74** (8), 140-142 (2004).
8. О связи упругих и тепловых свойств веществ / Леонтьев К.Л. // Акуст. журн. **27** (4), 554-561 (1981).
9. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. – М.: Химия, 1977. – 271 с.
10. On the elastic constant and structure of the pure inorganic oxide glasses / Bridge B., Patel N.D., Waters D.N. // Phys. Stat. Sol. **A77** (2), 655-668 (1983).
11. Природа коэффициента Пуассона аморфных полимеров и стекол и его связь со структурно-чувствительными свойствами / Сандитов Д.С. // Успехи физ. наук (2019), DOI: 10.3367/UFNr.2019.05.038574.

ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И МОДЕЛЬ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ

© А. А. Машанов¹, В. В. Мантатов¹, Д. С. Сандитов^{1,2}

¹ - Бурятский государственный университет, 670000, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а. e-майл: mashanov@bsu.ru

² - Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-майл: sanditov@bsu.ru

Аннотация

Развито представление о том, что образованию дырки в аморфных веществах соответствует процесс делокализации атома – его флуктуационное предельное смещение из локального равновесного положения. Молекулярно-кинетические процессы, протекающие в жидкостях и аморфных твердых телах, зависят не от классического вандерваальсова свободного объема – «пустого статического пространства между атомами», а главным образом от флуктуационного, динамического свободного объема, который совпадает с флуктуационным объемом, обусловленным делокализацией атомов.

Ключевые слова: свободный объем, делокализация атома, полимеры, стекла

THE THEORY OF FREE VOLUME AND THE MODEL OF DELOCALIZED ATOMS IN AMORPHOUS POLYMERS AND GLASSES

A. A. Mashanov¹, V. V. Mantatov¹, D. S. Sanditov^{1,2}

¹ - Department of Physics and Engineering, Buryat State University,
Smolina str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia, e-mail: mashanov@bsu.ru

² - Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract

The idea is developed that the formation of a hole in amorphous substances corresponds to the process of delocalization of the atom – its fluctuation limit displacement from the temporary equilibrium position. Molecular-kinetic processes in liquids and amorphous solids do not depend on classic vanderwaals free volume – "the empty static of space between the atoms", and mainly from the fluctuation, dynamic free volume, which coincides with the fluctuation amount due to the delocalization of the atoms.

Keywords: free volume, delocalization of atom, polymers, glasses

В физике жидкостей, аморфных полимеров и стекол широкое распространение получила теория свободного объема [1-7]. Вместе с тем по природе свободного объема аморфных веществ возникают вопросы, которые остаются до конца нерешенными, особенно при применении этого понятия к вязкому течению и к переходу из жидкого в стеклообразное состояние.

В настоящей работе с привлечением модели делокализованных атомов [8, 9] рассмотрены понятия «дырка», «свободный объем» и доля флуктуационного объема, замороженная в области стеклования.

Если дырка в кристалле имеет четкий физический смысл и представляет собой пустой узел решетки, то в случае жидкости она остается не совсем ясным понятием, как отмечал Я. И. Френкель. Под дыркой он подразумевал «очень маленькие атомные полости, которые

открываются и захлопываются благодаря тепловым флуктуациям» [1]. Свободный объем жидкости V_f по Я.И. Френкелю определяется как суммарный объем дырок

$$V_f = v_h N_h, \quad (1)$$

где N_h – число дырок, v_h – объем дырки. Для относительного числа дырок используется соотношение, заимствованное из теории кристаллической решетки,

$$\frac{N_h}{N} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h p}{kT}\right). \quad (2)$$

Здесь ε_h – энергия образования дырки, N – число атомов.

Нами развито представление о том, что «образованию дырки» в жидкостях и аморфных веществах соответствует процесс делокализации атома – его флуктуационное предельное смещение из равновесного положения. Здесь и далее под «равновесным положением» атома подразумевается «временное равновесное положение», которое равновесно только локально.

Методами статистической физики одним из авторов получена формула для относительного числа делокализованных атомов [5] (см. Приложение)

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_e + p\Delta v_e}{kT}\right), \quad (3)$$

где $\Delta\varepsilon_e = p_i\Delta v_e$ – энергия делокализации атома, равная работе смещения атома из равновесного положения, совершаемой против внутреннего давления p_i , обусловленного силами межатомного притяжения, Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для смещения атома (объем делокализации атома). Данный подход назван моделью делокализованных атомов [5, 6], одним из важных параметров которой является флуктуационный объем аморфного вещества ΔV_e , обусловленный тепловыми смещениями атомов,

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e. \quad (4)$$

Из сравнения соотношений (2) и (3), а также (1) и (4), следует, что свободный объем $V_f = N_h v_h$ приобретает смысл флуктуационного объема (4), а число дырок N_h – числа делокализованных атомов N_e . Энергия образования дырки ε_h совпадает с энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ и объем дырки v_h – с объемом делокализации атома Δv_e .

Теорию свободного объема по Френкелю иногда называют теорией флуктуационного свободного объема [2], подчеркивая тем самым флуктуационный, динамический характер процесса образования дырки, что заложено в экспоненте уравнения (2).

Классический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу V_F – пустое «статическое» пространство между атомами – входит в состав атомных комплексов структуры аморфных систем и не является ее дефектом. Его называют геометрическим [2], структурно-

обусловленным [3] свободным объемом. Для аморфных полимеров и стекол он составляет 25 – 35% от объема системы ($V_F / V \approx 0.30$), что находится из данных о коэффициенте упаковки атомов по известной методике А.И. Китайгородского [2, 7]. А доля флуктуационного свободного объема, определенная по данным о вязкости, равна около 3% ($V_f / V \approx 0.03$ [2]), т.е. на порядок меньше вандерваальсова свободного объема.

Как видим, эти два свободных объема отличаются и качественно, и количественно. Тем не менее для их названий используется, как правило, один и тот же термин «свободный объем», что иногда приводит к путанице.

В качестве примера такой путаницы или кажущегося противоречия приведем работу [8], где утверждается, что исследование массивных и ленточных металлических стекол (состава $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$), отличающихся на четыре порядка по скорости закалки и имеющих примерно вдвое различающийся свободный объем, не выявило сколько-нибудь заметной разницы их сдвиговых вязкостей, что как бы противоречит теории свободного объема. Здесь авторы [8] под свободным объемом подразумевают структурно-обусловленный (геометрический) свободный объем, который фактически не оказывает влияния на вязкость.

Основная причина данного кажущегося противоречия заключается, на наш взгляд, в следующем. Очевидно, что процесс делокализации атома («образование дырки») в локальных областях указанных выше как массивных, так и ленточных металлических стекол (с разными геометрическими свободными объемами) происходит одинаково, поэтому доли флуктуационного объема (флуктуационного свободного объема) и значения сдвиговых вязкостей должны быть близки в обоих случаях, что и подтверждает эксперимент [8].

Термин «свободный объем», на наш взгляд, следует сохранить для традиционного вандерваальсова свободного объема. А френкелевский «флуктуационный свободный объем» целесообразно переименовать на «флуктуационный объем» без прилагательного «свободный», ибо он обусловлен делокализацией атомов и по существу не является свободным объемом как таковым («пустым геометрическим пространством между атомами»).

Отметим, что в нашей стране мало публикаций по теории свободного объема, а за рубежом публикуется множество работ. Развито представление о том, что не весь флуктуационный свободный объем принимает участие в конфигурационных перестройках в аморфных системах, а лишь его часть. Обсуждаются два типа дырок: жидко-подобные и твердо-подобные. Молекулярно-кинетические процессы в органических аморфных полимерах связаны с жидко-подобными дырками. А твердо-подобные дырки не участвуют в этих кинетических перестройках.

В настоящее время мы не можем дать конкретный ответ на вопрос: имеет ли какое-либо отношение делокализация атома к образованию разных дырок? Можем лишь предположить, что флуктуационные дырки, обусловленные делокализацией атомов, скорее всего, близки к жидко-подобным дыркам, принимающим участие в кинетических перестройках в аморфных системах. Флуктуационный свободный объем, совпадающий с флуктуационным объемом модели делокализованных атомов (и составляющий в области стеклования около 3% от объема системы), по-видимому, является частью общего флуктуационного свободного объема стекол и их расплавов.

Таким образом, свободный объем жидкостей, введенный Я. И. Френкелем [1] как суммарный объем флуктуационных дырок принципиально отличается от классического свободного объема по Ван-дер-Ваальсу (пустого «статистического» пространства между атомами). Считаем, что образование флуктуационной дырки в жидкостях и аморфных веществах обусловлено делокализацией активного атома – его предельным смещением из локального равновесного положения в результате флуктуации ближнего порядка. Поэтому френкелевский свободный объем совпадает с флуктуационным объемом модели делокализованных атомов [5].

Приложение

Вывод формулы (3). Необходимым условием делокализации активного (возбужденного) атома – служит образование вблизи него элементарного флуктуационного объема Δv_e .

Кинетические единицы аморфных веществ отличаются друг от друга главным образом величиной флуктуационного объема \tilde{v} , который образуется в их окрестности. Число частиц dn , обладающих флуктуационным объемом от \tilde{v} до $\tilde{v} + d\tilde{v}$, описывается функцией [5]

$$dn = A \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\tilde{v} = A \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v},$$

где $H = (p_i + p)\tilde{v}$ – энтальпия образования объема \tilde{v} . Сумма внутреннего p_i и внешнего p давлений $(p_i + p)$ выступает в качестве константы, не зависящей от \tilde{v} . После нормировки

$$\int_0^N dn = N,$$

позволяющей получить соответствующее выражение (N – число атомов)

$$A = \frac{(p_i + p)N}{kT},$$

находим число делокализованных атомов N_e , у которых $\tilde{v} \geq \Delta v_e$,

$$N_e = \int_{\Delta v_e}^{\infty} \frac{(p_i + p)N}{kT} \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v} = N \exp\left[-\frac{(p_i + p)\Delta v_e}{kT}\right],$$

откуда следует формула (3)

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_e + p\Delta v_e}{kT}\right).$$

Литература

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. - 424 с.
2. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. - Новосибирск: Наука, 1982. - 279 с.
3. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов / Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. // ФТТ **40** (1), 85-92 (1998).
4. Делокализация атома и образование флуктуационной дырки в аморфных органических полимерах и неорганических стеклах / Сандитов Д.С., Машанов А.А. // Высокомолек. соед. Сер. А. **61** (2), 99-108 (2019).
5. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния / Сандитов Д.С. // ЖЭТФ **142** (1(7)), 123-137 (2012).
6. О делокализации атома в стеклах и их расплавах / Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. // ФХС **40** (5), 621-630 (2015).
7. Об упаковке макромолекул в полимерах / Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Китайгородской А.И. // Высокомолек. соед. Сер. А. **12** (3), 494-512 (1970).
8. Обратимая вязкоупругая деформация массивного металлического стекла / Лысенко А.В., Ляхов В.А., Хоник В.А., Язвицкий М.Ю. // ФТТ **51**, 209-213 (2009).

ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ – СТЕКЛО И ЗАМОРОЖЕННАЯ ОБРАТИМАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© С. С. Бадмаев¹, С. Ш. Сангадиев¹, Д. С. Сандитов^{1,2}

¹ - Бурятский государственный университет, 670000, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а. e-mail: sanditov@bsu.ru

² - Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-mail: sanditov@bsu.ru

Аннотация

Стеклование жидкости при охлаждении (размягчении стекла при нагревании) в области температур $T = T_g$ и обратимая замороженная деформация стеклообразного твердого тела при 20 °С определяются одним и тем же молекулярным механизмом, а именно делокализацией атома – его предельным смещением из локального равновесного положения, которое связано с локальным конфигурационным изменением структуры (с флуктуацией ближнего порядка).

Ключевые слова: *стеклование, делокализация атома, замороженная деформация.*

LIQUID–GLASS TRANSITION AND REVERSIBLE FROZEN DEFORMATION OF GLASSY MATERIALS

S. S. Badmaev¹, S. Sh. Sangadiev¹, D. S. Sanditov^{1,2}

¹ - Department of Physics and Engineering, Buryat State University, Smolina str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia, e-mail: sanditov@bsu.ru

² - Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanovoy str., 6, Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract

The liquid-glass transition by cooling (glass softening by heating) within temperature range of $T = T_g$ and reversible frozen deformation of a glassy solid at 20 °C is determined by the same molecular mechanism, namely the atom delocalization – its ultimate displacement from an equilibrium position, which is related with local configuration changes of structure (with short-range order fluctuations).

Keywords: *glass transition, atom delocalization, frozen deformation.*

В настоящем сообщении с привлечением модели делокализованных атомов [1, 2] проводится сравнение размягчения стекла – процесса, обратного стеклованию жидкости – с обратимой замороженной деформацией стеклообразных твердых тел, что позволяет получить определенную информацию о процессе перехода жидкость – стекло.

1. Полагаем, что переход жидкость – стекло объясняется замораживанием процесса делокализации атома – его предельного смещения из локального равновесного положения[3].

С этой точки зрения стеклование наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки, в расчете на атом: $(i / 2)kT$, становится равной или меньше энтальпии делокализации атома ΔH_e , что приводит к следующему условию перехода жидкость – стекло

$$\frac{i}{2}kT_g = \Delta H_e, \quad (1)$$

где i – число степеней свободы кинетической единицы (атома, группы атомов), ответственной за стеклование, ΔH_e определяется работой по смещению атома, совершаемой против внутреннего давления p_i и внешнего p давлений [1]

$$\Delta H_e = (p_i + p)\Delta v_e = \Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e. \quad (2)$$

Здесь $\Delta \varepsilon_e = p_i\Delta v_e$ – энергия делокализации атома, Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома. В силикатных стеклах, например, делокализация атома сводится к предельному смещению мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si [1, 2].

Критерий стеклования (1) с учетом (2) преобразуется в равенство

$$\Delta \varepsilon_e = \frac{i}{2}kT_g - p\Delta v_e. \quad (3)$$

Ранее было установлено [3], что энергия делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ однозначно связана с эмпирическим параметром уравнения Енкеля [4, 5] для вязкости стеклообразующего расплава D (R – газовая постоянная)

$$\Delta \varepsilon_e = RD. \quad (4)$$

Как и следовало ожидать, в соответствии с соотношениями (3) и (4) величина D , определенная из экспериментальных данных о вязкости, у силикатных и германатных стекол линейно зависит от температуры стеклования T_g

$$D = aT_g + b,$$

что подтверждает справедливость критерия стеклования (1), представленного в виде равенства (3).

Расчет энергии делокализации атома по формуле (4) из данных об эмпирическом параметре $D = 2500$ К [5] для щелочносиликатного стекла

$$\Delta \varepsilon_e = RD = 21 \text{ кДж / моль} \quad (5)$$

находится в согласии с результатами расчета по уравнению модели делокализованных атомов [1, 2].

2. Под действием механического напряжения, превышающего некоторый предел – предел текучести σ_y , у стекол при 20 °С наблюдается неупругая деформация, которая сохраняется сколь угодно долго (эффект пластичности стекла) (см., например, [6]). Однако примечательно то обстоятельство, что при нагревании ниже и вблизи T_g данная «пластическая» деформация релаксирует практически до исчезновения. Следовательно, она оказывается замороженной обратимой деформацией.

Не останавливаясь на различных попытках трактовки этого явления, обратим внимание на его связь со стеклованием. В самом деле, оказывается, что элементарный акт замороженной

(«пластической») деформации стекол сводится к делокализации атома. Во всяком случае такое представление находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными: расчеты в рамках модели делокализованных атомов предела текучести и энергии активации этой деформации согласуются с экспериментом. Энергия активации «пластической» деформации силикатных стекол $\Delta u \approx 20$ кДж / моль совпадает с приведенным выше значением энергии делокализации атома $\Delta u \cong \Delta \varepsilon_e$, а их предел текучести σ_y совпадает с микротвердостью по Виккерсу $\sigma_y \approx H_V$.

«Пластичность» хрупких неорганических стекол удобно изучать методом микротвердости. При вдавливании алмазной пирамидки Виккерса и других заостренных инденторов в силикатное стекло при 20 °С образуется «пластическая» лунка, которая может сохраняться сколь угодно долго. При нагреве ниже и вблизи T_g микроотпечаток – лунка исчезает. Микротвердость H_V имеет смысл предела текучести σ_y , выше которого реализуется «пластическая» деформация.

В рамках модели делокализованных атомов можно вывести формулу, связывающую предел текучести и температуру стеклования (температуру размягчения стекла)

$$\sigma_y = \frac{k \ln(1/f_g)}{\Delta v_e} T_g,$$

где k – постоянная Больцмана, $f_g = (\Delta V_e / V)_{T=T_g}$ – доля флуктуационного объема, замороженная в области стеклования. Флуктуационный объем обусловлен тепловыми смещениями атомов: $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, где N_e – число делокализованных атомов. У стекол одного класса $f_g \approx const$ и $\Delta v_e \approx const$ [1, 2]. Поэтому в соответствии с данной формулой у них должна наблюдаться линейная корреляция между величинами σ_y и T_g , а также между H_V и T_g .

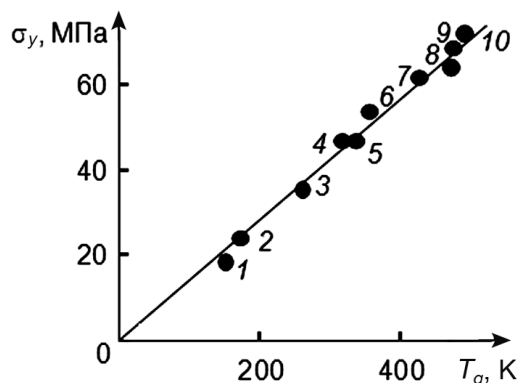


Рис. 1. Линейная корреляция между пределом текучести σ_y и температурой стеклования T_g аморфных полимеров. 1 – политетрафторэтилен, 2 – полиэтилен, 3 – полипропилен, 4 – полиамид, 5 – полиэтилентерефталат, 6 – поливинилхлорид, 7 – поликарбонат, 8 – полиарилатсульфон, 9 – полисульфон, 10 – полиарилат.

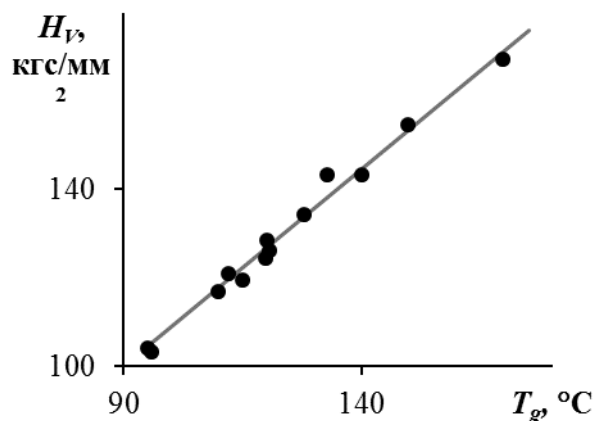


Рис. 2. Линейная корреляция между H_V и T_g для бескислородных халькогенидных стекол системы мышьяк-теллур-алюминий при различных содержаниях компонентов [7].

В самом деле, у аморфных полимеров между σ_y и T_g обнаруживается линейная корреляция (рис. 1). Как видно из рис. 2, микротвердость халькогенидных стекол также линейно зависит от температуры стеклования [7].

Таким образом, размягчение стекла при нагревании, процесс обратный стеклованию, и обратимая замороженная деформация стекла под действием механического напряжения при 20 °С определяются одним и тем же молекулярным механизмом – делокализацией атома – его предельным смещением из локального равновесного положения, которое связано с локальным конфигурационным изменением структуры.

Литература

1. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния / Сандитов Д.С. // ЖЭТФ **142** (1 (7)), 123-137 (2012).
2. Делокализация атома в стеклах и их расплавах / Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. // ФХС **40** (5), 621-630 (2015).
3. On relaxation nature of glass transition in amorphous materials / Sanditov D.S., Ojovan M.I. // Physica B **523**, 96-113 (2017).
4. Zurtemperaturabhängigkeit der Viskosität Von Schmelzen / Jenckel E. // Z. Physik. Chem. **184** (1), 309-319 (1939).
5. Die erweiterte Jenckel-Gleichung, eine leistungsfähige Viskositäts – temperature – formel. I, II / Meurlender G. // Rheol. Acta **6** (4), 309-377 (1967).
6. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. -Новосибирск: Наука, 1982. - 259 с.
7. Синтез и свойства стекол системы мышьяк – теллур – алюминий / Дунаев А.А., Борисова З.У., Михайлов М.Д., Братов А.В. // ФХС **6** (2), 174-178 (1980).

О ЗАЩИТНОЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ АТМОСФЕРЕ ВЫСОКОРЕСУРСНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДА ПЛАЗМОТРОНА

© Д. В. Мухаева¹, Е.И. Карпенко¹, А.П. Ринчинов^{1,2}

¹ - Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. e-майл: din_vas@mail.ru

² – Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В. e-майл: rinchinov@yandex.ru

Аннотация

Формирование защитной пленки из углеродных наноструктурированных материалов (графеновых структур) на поверхности катода за счет осаждения ионов и атомов углерода из атмосферы дугового разряда предоставляет принципиальную возможность неограниченного увеличения срока службы катода электродугового плазмотрона.

В данной работе представлены несколько вариантов предложений по модернизации катодного узла электродугового плазмотрона, в целях равномерной подачи углеродсодержащего газа для создания и удержания защитной атмосферы катода.

Ключевые слова: электродуговой плазмотрон, ресурс непрерывной работы катода, катодный узел, графеновые наноструктуры.

ABOUT THE PROTECTIVE CARBON-CONTAINING ATMOSPHERE OF THE HIGH-RESOURCE NANOSTRUCTURED CATHODE OF THE PLASMOTRON

D. V. Mukhaeva¹, E. I. Karpenko¹, A. P. Rinchinov^{1,2}

¹ - Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Sakhyanovoy str.,6, Ulan-Ude 670047, Russia,
e-mail: din_vas@mail.ru

² – East Siberia State University of Technology and Managment, Klyuchevskaya str., 40V, Ulan-Ude
670000, Russia, e-mail: rinchinov@yandex.ru

Abstract

The formation of a protective film from carbon nanostructured materials (graphene structures) on the cathode surface due to the ions and carbon atoms deposition from the arc discharge atmosphere provides the fundamental possibility of an unlimited increase in the life of the cathode of an arc electric plasmatron.

This paper presents several options for modernizing the cathode assembly of an electric arc plasmatron in order to uniformly supply carbon-containing gas to create and maintain a protective atmosphere of the cathode.

Keywords: electric arc plasmatron, cathode continuous operation resource, cathode assembly, graphene nanostructures.

Одним из перспективных способов увеличения ресурса непрерывной работы катода является формирование защитной пленки из углеродных

наноструктурированных материалов (графеновых структур) на поверхности катода за счет осаждения ионов и атомов углерода из атмосферы дугового разряда.

Формирование защитной пленки на поверхности катода обеспечивается представленной конструкцией плазмотрона в работе [1], который содержит наружный медный электрод (анод) и изолированный от него, соосно расположенный с ним, внутренний медный электрод-катододержатель, каждый из которых размещен в своей индукционной катушке, с вихревой камерой подачи плазмообразующего газа (воздуха) между электродами. В полости внутреннего электрода-катододержателя, в его донной части закреплена вставка из графита (катод). Вставка во внутреннем катододержателе расположена так, что образует полость между донной частью катододержателя и торцевой поверхностью вставки. Полость соединена с резервуаром, содержащим углеводороды метанового ряда. Плазмообразующий газ подается тангенциально между внутренним электродом-катододержателем и наружным электродом (анодом). В плазмотроне углеводороды метанового ряда подаются по винтовым каналам, выполненным в виде многозаходной резьбы на цилиндрической графитовой вставке в прикатодную область. В результате этого в полости катода образуется среда, состоящая преимущественно из углеродсодержащего газа. Образовавшиеся в результате диссоциации молекул пропан-бутановой смеси и ионизации атомов углерода положительные ионы углерода под действием прикатодного падения потенциала осаждаются на графитовой вставке.

Раман-спектроскопия и анализ сформировавшейся катодной защитной пленки на электронном микроскопе показали, что катодное покрытие представляет собой композитный наноуглеродный материал, состоящий на 100% из углерода. Полученный материал представляет собой графеновые структуры (графен, наноленты, нановолокна, жгуты углеродных нанотрубок), образующиеся на стеклоуглеродном основании [2].

Проведенные стендовые испытания плазмотрона показали, что общий ресурс катода плазмотрона составил более чем 1000 часов непрерывной работы.

Недостатком этого устройства является то, что винтовые каналы, выточенные в виде многозаходной резьбы для подачи углеводородов в прикатодную область, забиваются графитовой пылью, что затрудняет равномерную подачу углеводородного газа в прикатодную область и не позволяет обеспечить достаточное количество углеводородного газа для создания защитной атмосферы электрода. В устройстве отсутствует диафрагма для удержания защитной атмосферы (углеводородного газа) и предотвращения

воздействия кислорода на катод в прикатодной области и является причиной недостаточной защиты углеродной вставки от эрозии. Для устранения недостатков были предложены следующие варианты решения [3]:

1) вытачивать каналы подачи углеводородного газа в прикатодную область в виде винтовой многозаходной резьбы с широким шагом на выступах внутренней полости электрода-катододержателя;

2) каналы подачи углеводородного газа в прикатодную область напрямую подводятся к вихревой камере, расположенной в сопле, сопло в форме конфузора закреплено на внутреннем электроде-катододержателе на резьбе;

3) каналы подачи углеводородного газа в прикатодную область выточены в виде винтовой многозаходной резьбы с широким шагом поверх крепежной винтовой резьбы на медной обойме с запрессованным наноструктурированным углеродным материалом, сама медная обойма закреплена в полости внутреннего электрода-катододержателя на крепежной резьбе.

Предложенные варианты позволят достичь устойчивой непрерывной работы катодного узла электродугового плазмотрона, что в свою очередь позволит вывести плазменно-энергетические технологии в энергетике на качественно новый уровень.

Литература

1. В.И. Гольш, Е.И. Карпенко, В.Г. Лукьященко, В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко, В.Ж. Ушанов. Высокорекурсивный электродуговой плазмотрон // Химия высоких энергий. – 2009. – Т.43. - №4. – С.371-376.

2. В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко, Е.И.Карпенко, Н.Е. Аханова, Д.В. Мухаева, Ю.Е. Карпенко, Ц.В. Ранжуров. Регенерация защитных наноуглеродных покрытий электродов плазмотрона // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т.57. - №3/2 – С.202 – 205.

3. Высокорекурсивный электродуговой генератор низкотемпературной плазмы с защитным наноструктурированным углеродным покрытием электродов // Патент России №2541349. 2015. Бюл. №4/ Карпенко Е.И., Карпенко Ю.У., Мессерле В.Е., Мухаева Д.В., Устименко А.Б.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 666.266.6.01; 621.039.54

Стеклокерамика на основе системы UO_2-SiO_2

© В. И. Альмяшев^{1,2}, С. А. Витоль¹, С. Ю. Котова¹,
Е. В. Крушинов¹, В. Б. Хабенский¹, В. В. Гусаров³

¹ – ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова», 188540, Россия, Сосновый Бор, Ленинградская область, Копорское шоссе, д. 72

² – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 5

³ – Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе, 194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
e-mail: vac@mail.ru

Аннотация

Представлены данные о фазовых равновесиях в системе UO_2-SiO_2 . Приведены результаты исследования стеклокерамического материала на основе системы UO_2-SiO_2 , имеющего нанодисперсную структуру. Оценены возможности и преимущества использования полученной стеклокерамики в качестве топливного материала для АЭС. Исследованы ее механические и теплофизические характеристики.

Ключевые слова: диоксид урана, диоксид кремния, стеклокерамика, ядерное топливо, наноструктура.

VITROCERAMICS BASED ON THE UO_2-SiO_2 SYSTEM

V. I. Almjashev^{1,2}, S. A. Vitol¹, S. Yu. Kotova¹,
E. V. Krushinov¹, V. B. Khabensky¹, V. V. Gusarov³

¹ – FSUE «Alexandrov Research Institute of Technology», Koperskoye shosse, 72, Sosnovy Bor, Leningrad Region, 188540, Russia

² – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Prof. Popova str. 5, St. Petersburg, 197376, Russia

³ – Ioffe Institute, Politekhnikeskaya 26, St Petersburg, 194021, Russia
e-mail: vac@mail.ru

Abstract

The data on phase equilibria in the UO_2-SiO_2 system are presented. The results of the study of a vitroc ceramic material based on the UO_2-SiO_2 system having a nanodispersed structure are given. The possibilities and advantages of using the improved vitroc ceramic as a fuel material for nuclear power plants are evaluated. Its mechanical and thermal characteristics are investigated.

Keywords: uranium dioxide, silica, vitroc ceramic, nuclear fuel, nanostructure.

Одной из ключевых возможностей по обеспечению современных требований безопасности атомных электростанций является возможность модернизации

тепловыделяющих сборок как критически важных функциональных элементов конструкции реакторных установок. При разработке новых видов топлива необходимо решать широкий круг задач, связанных с обеспечением безопасности на всех этапах жизненного цикла: от добычи урана, приготовления и использования его в реакторной установке и до изоляции радиоактивных отходов. Решение перечисленных задач невозможно без наличия фундаментальной информации – данных о фазовых равновесиях, которые необходимы не только для прогнозирования поведения физико-химических систем в широком диапазоне изменений их химического состава, температуры, давления, но также и при разработке новых технологий и новых материалов, в частности, топливных материалов для АЭС.

Интерес к исследованию фазовых равновесий в системе $\text{UO}_2\text{--SiO}_2$ связан не только с необходимостью пополнения имеющихся баз данных и верификации расчетных кодов, позволяющих прогнозировать возможные сценарии развития тяжелых аварий на АЭС, но и с анализом физико-химических процессов, протекающих на внекорпусной стадии тяжелой аварии. С другой стороны, иммобилизация радиоактивных отходов в силикатных стекломатрицах – один из наиболее отработанных способов решения проблемы захоронения высокоактивных отходов. Использование стеклокерамических материалов на основе системы $\text{UO}_2\text{--SiO}_2$ может быть важным шагом на пути создания современного безопасного устойчивого к авариям ядерного топлива.

В проектах МНТЦ CORPHAD и PRECOS было проведено экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе $\text{UO}_2\text{--SiO}_2$. Основными целями исследования являлись уточнение границ области расслаивания, построение кривой ликвидуса, а также выяснение возможности существования соединения USiO_4 в высокотемпературной части системы $\text{UO}_2\text{--SiO}_2$. На основании полученных экспериментальных данных была построена диаграмма состояния бинарной системы $\text{UO}_2\text{--SiO}_2$ (рис. 1). Анализ микроструктуры стеклокерамики на основе системы $\text{UO}_2\text{--SiO}_2$ позволяет

заклучить о перспективности ее использования как нового вида топлива (рис. 2).

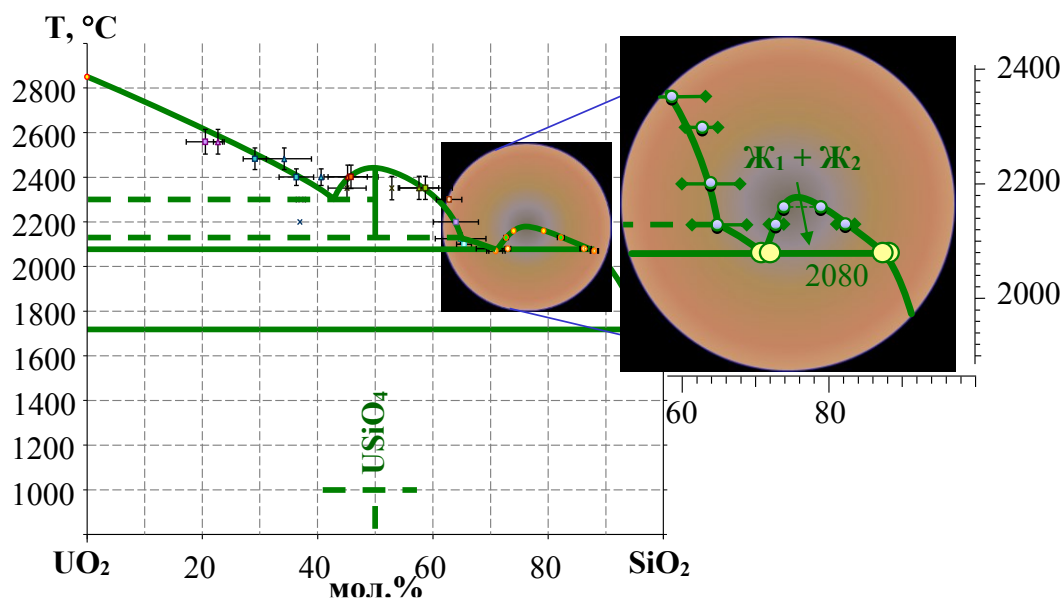


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы UO_2-SiO_2

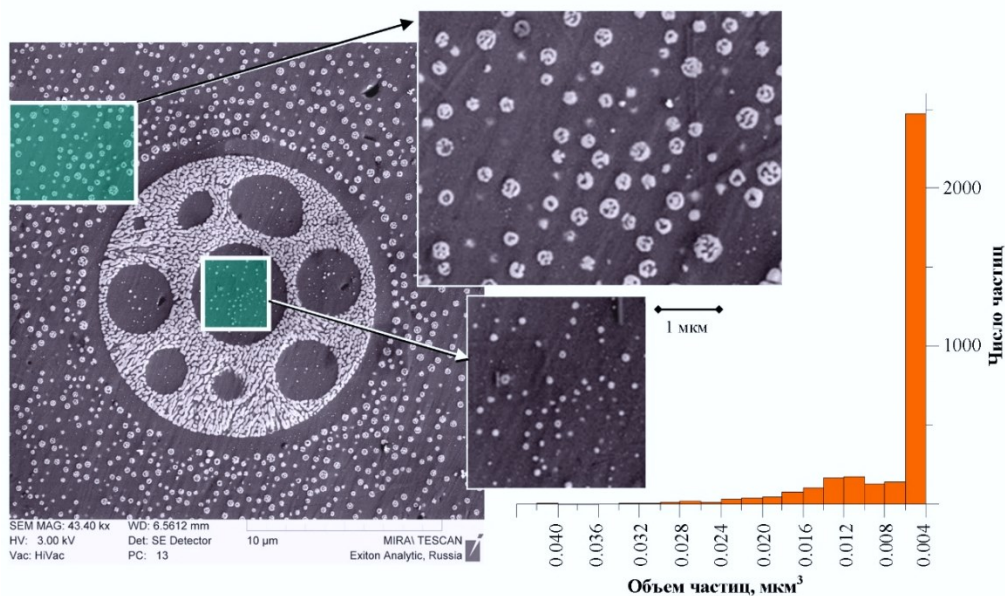
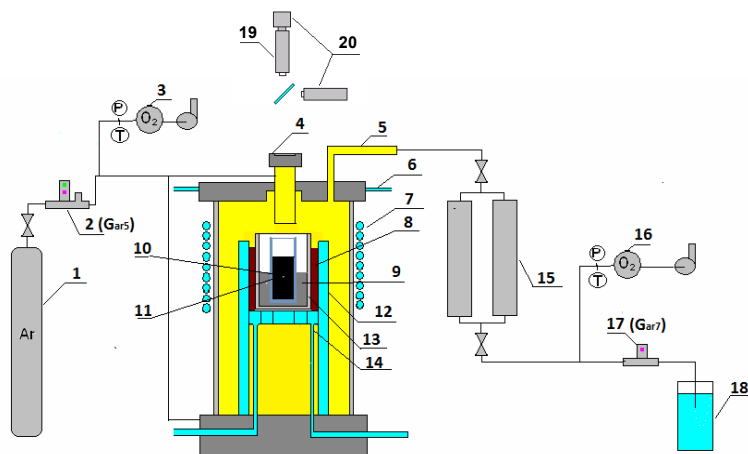


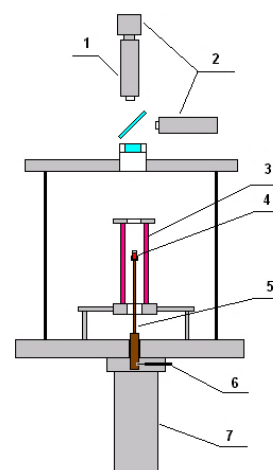
Рисунок 2 – Микроструктура стеклокерамики на основе системы UO_2-SiO_2

В качестве технологической основы получения нанодисперсной стеклокерамики выбран метод кристаллизации из расплава. Для проведения экспериментов использовалась индукционная печь «Расплав-5» экспериментального комплекса «Расплав», оснащенная высокочастотным генератором ВЧУ-25/10 с частотой тока 10 кГц, а также микрочечь Галахова (рис. 3).



а) – индукционная печь «Расплав-5»

1 – аргон; 2 – расходомер Bronkhorst;
 3, 16 – кислородомер; 4 – шахта пирометра; 5 – выход газа;
 6 – водоохлаждаемая крышка; 7 – индуктор; 8 – минеральная вата; 9 – порошок ZrO_2 ; 10 – молибденовый тигель;
 11 – загрузка тигля; 12 – холодный тигель; 13 – алундовый стакан; 14 – донный калориметр; 15 – фильтр; 17 – расходомер Honeywell; 18 – гидрозатвор; 19 – пирометр; 20 – видеокамера



б) – микропечь Галахова

1 – пирометр; 2 – видеокамеры; 3 – вольфрамовый трубчатый нагреватель;
 4 – молибденовый тигель;
 5 – молибденовый держатель образца; 6 – электромагнитный затвор; 7 – камера закалки образца

Рисунок 3 – Схемы используемых установок

Анализ микроструктуры и определение элементного состава образцов проводились методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронных микроскопах TESCAN MIRA, Hitachi S-570 и FEI Quanta 200 и методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью системы Bruker Quantax 200. РФА анализ проводился по дифрактограммам, полученным на ДРОН-3М (CoK_{α} -излучение), оснащенном системой регистрации данных DifWin фирмы «ЭТАЛОН-ПТЦ».

Результаты РФА анализа образца стеклокерамики свидетельствуют о наличии только одной кристаллической фазы (рис. 4), а гало в области малых углов указывает на то что SiO_2 находится в аморфном состоянии. Форма рефлекса говорит о том, что в образце существуют области когерентного рассеяния менее 100 нм, т. е. в нем достаточно велика доля нановключений. Результаты СЭМ анализа так же свидетельствуют об этом (рис. 2).

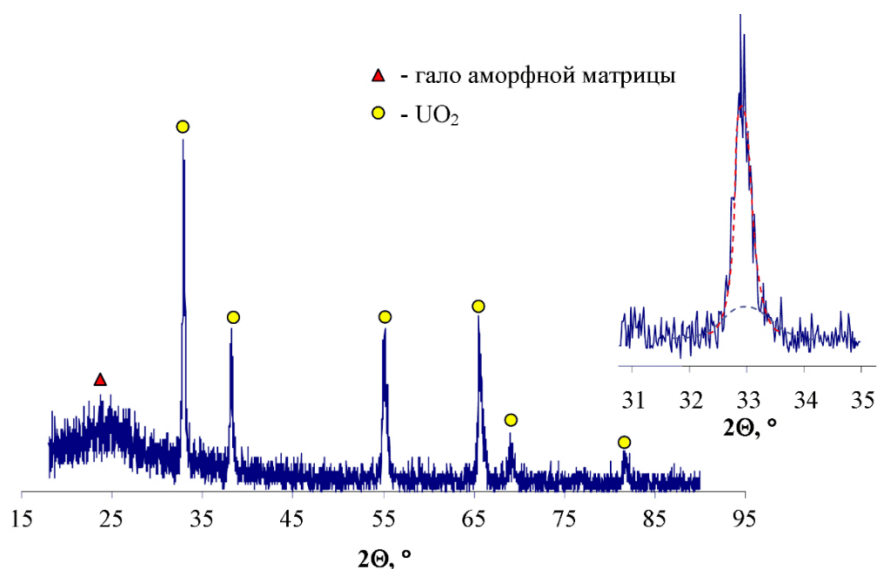


Рисунок 4 – Результаты РФА стеклокерамики на основе системы UO_2-SiO_2

Значение микротвердости образца топливной таблетки, измеренное методом Виккерса на микротвердомере ПМТ-3М $HV = 878 \pm 23$, что сопоставимо с микротвердостью кварцевого стекла, однако образец имеет более высокую трещиностойкость.

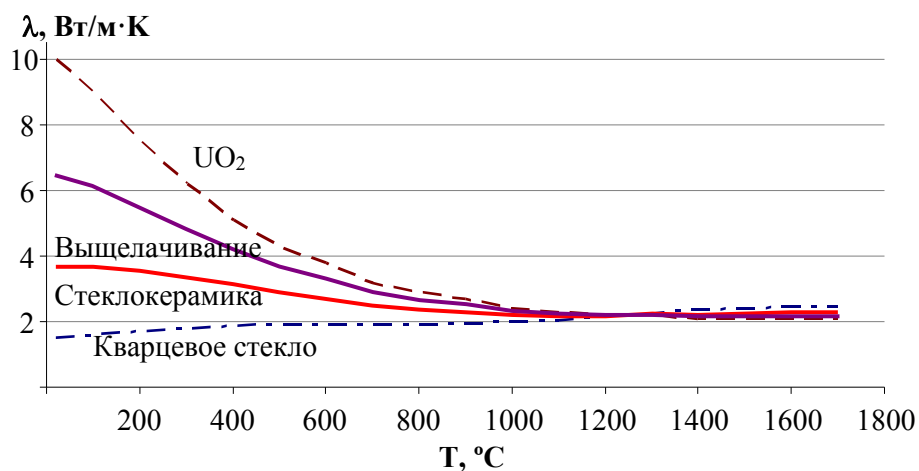


Рисунок 5 – Оценка температурной зависимости теплопроводности стеклокерамического топлива на основе системы UO_2-SiO_2

Результаты оценки температурной зависимости теплопроводности полученных образцов в сравнении с теплопроводностью традиционного диоксидуранового топлива и теплопроводностью кварцевого стекла свидетельствуют о приемлемости теплофизических характеристик разработанного топливного материала (рис. 5).

O-IDTBR Doped Ternary Blend Polymer Solar Cell

© Lian Hong, Xiaoyu Lv, Wenbing Meng, Jun Ning, Alata Hexig, O. Tegos

Inner Mongolia Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Functional Materials, College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University

Email: ningjun@imnu.edu.cn, alata@imnu.edu.cn

Comparing to the Si-based solar cells, the organic polymer solar cells have several potential advantages such as low-cost, lightweight, roll-to-roll printing process et al. Over the past decades, Fullerence and its derivatives (typically PCBM) as electron acceptor materials are widely studied in the binary organic polymer solar cells due to their high electron mobility, good generality to various donors. However, PCBM still show some disadvantages such as low LUMO energy level, easy crystallization and aggregation, which is not beneficial for the organic polymer solar cells performance.

In recent years, the non-fullerence acceptors are designed and synthesized to replace the PCBM, and according to the reported literature, the corresponding organic polymer solar cells show a relatively high efficiency. Ternary blend organic polymer solar cells with one donor: two acceptors (or two donors: one acceptor) are also emerging as a new strategy to improve the performance of organic polymer cells. Comparing to the binary organic polymer solar cells, the ternary blend organic polymer solar cells have broad light absorption range, which attribute to the improvement of J_{sc} . The properties such as good miscibility, complementarity light absorption and matched energy level of three components should be considered for choosing appropriate materials in the ternary blend organic polymer solar cells.

In this work, the ternary blend organic polymer solar cells were prepared by doping a small-molecule acceptor [(5Z,5'Z)-5,5'-(((4,4,9,9-tetraoctyl-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-7,4-diyl))bis (methanylylidene))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one)](O-IDTBR) into the PTB7-Th:PC71BM system, and the properties of the ternary blend polymer solar cells are investigated.

Nano Palladium Catalyzed sp^3 C–H Activation by a Transient Directing Strategy

© Yong-Sheng Bao, Chaolumen Bai, ShuBi

College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Key Laboratory of Green catalysis, Inner Mongolia Normal University, Hohhot, 010022, China. E-mail: sbbys197812@163.com

Abstract: *Over the past several decades, significant advances have been made in the formation of C–C bonds via the direct functionalization of $C(sp^3)$ –H bonds catalyzed by homogeneous palladium catalyst. Since 2016, the concept of transient directing strategy has emerged, whereby the directing group is installed, $C(sp^3)$ –H functionalization occurs, then the directing group is removed, all in one reaction pot. Although some progress that has been made in this area, and these homogeneous palladium catalysts offer high selectivity and yields, but their industrial applicability is limited by the inherent problem of catalyst separation from the product and its recycle. Moreover, the palladium residues in the product stream could be a serious issue in the pharmaceutical industry. For this reason, the use of efficient and cleanly reusable heterogeneous palladium catalyst contributed to the development of greener $C(sp^3)$ –H activation reaction by this advanced transient directing strategy is highly desirable. Herein, we will introduce our recent works for supported metallic state PdNPs catalyzed $C(sp^3)$ –H bonds functionalization by a transient directing strategy.*

Directed-differentiation Induction of Neural Stem Cells to Glial Cells on Different Bio-nanointerfaces

© Bamber, B. Ling Ling, H. Ailiya, N.Namur, R. Hexig Bayar

Research Center for Laboratory Animal Science & Collage of Life Science Inner Mongolia University,
Huhhot, R. P. China *bhexig@imu.edu.cn

Abstract: *Neurons and glia are two major cellular population of the nervous system. Astrocytes and oligodendrocytes both are important supporting glial cells for neurons, and play an important role in multiple aspects of neural development, functions, and disease. However, culture of these mature glial cells from postnatal brain has not been possible, so the long-term culture system of glial cells in vitro has not yet been established. Neural stem cells have the potentiality to differentiate into astrocytes, oligodendrocytes and neurons. Establishment of in vitro experimental culture system and research technique of directed-differentiation of neural stem cells to glial cells could provide important information to understanding of glial cells development and functions, and their signaling interaction with surrounding other type cells both in physiological health and disease states. In this study, neural stem cells were induced into astrocytes and oligodendrocytes. In order to find out the favorable conditions for the growth of glial cells, RT-PCR, WB and immunostaining were used to detect the expression of glial cell-specific genes step by step. In detail, fetal bovine serum and knockout serum replacement were used to induce neural stem cells and cultured on poly-L-lysine and laminin substrates. During the induction process, the degree of cell attachment on the poly-L-lysine matrix was better than that of laminin, however, the induction time should not be too long. In this paper, the experimental results of KSR and fetal bovine serum on the induction of NSC to glia cells on poly-L-lysine and laminin substrates are will be reported in detail.*

Key words: *Glial Cells, Neural stem cells (NSCs), Directional induction, Bio-nanointerface*

УДК 543.631, 543.054

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

© В.В. Толмачева^{1,2}, С.Г. Дмитриенко¹, В. В. Апяри¹, Ю.А. Золотов^{1,2}

¹ - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: nikatolm@mail.ru

² - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 31

Аннотация

Предложен новый способ получения магнитного сверхсшитого полистирола (МССПС), основанный на сорбции предварительно синтезированных наночастиц магнетита на коммерчески доступном ССПС. Выбраны условия синтеза сорбента путем варьирования природы растворителя и содержания магнетита. Изучены структурные, магнитные и сорбционные свойства полученного сорбента. Выявлены и обсуждены особенности сорбционного поведения тетрациклинов, сульфаниламидов и катехоламинов на наночастицах Fe₃O₄, ССПС и магнитном сорбенте на основе ССПС. Разработаны процедуры сорбционного концентрирования тетрациклинов, сульфаниламидов и катехоламинов методом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) на магнитном ССПС перед их определением методом ВЭЖХ.

Ключевые слова: магнитные сорбенты, наночастицы, магнитная твердофазная экстракция, сверхсшитый полистирол, сульфаниламиды, тетрациклины, катехоламины.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MAGNETIC SORBENTS BASED ON MAGNETIC NANOPARTICLES AND HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE

V.V.Tolmacheva^{1,2}, S.G. Dmitrienko¹, V.V. Apyari¹, Yu.A. Zolotov^{1,2},

¹ - Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow 119991, Russia, e-mail: nikatolm@mail.ru

² - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky av., 31, Moscow 119991, Russia

Abstract. *A new method for obtaining magnetic hypercrosslinked polystyrene (MHСPS), based on the sorption of pre-synthesized magnetite nanoparticles on commercially available HCPS, is proposed. The conditions for its preparation are optimized by varying the nature of the solvent and the content of magnetite. Structural, magnetic and sorption properties of the obtained sorbent were studied. The peculiarities of the sorption behavior of tetracyclines, sulfonamides and catecholamines on Fe₃O₄ nanoparticles, HCPS and a magnetic sorbent based on the HCPS are identified and discussed. Procedures for sorption preconcentration of tetracyclines, sulfonamides and catecholamines by magnetic solid phase extraction (MSPE) have been developed on magnetic HCPS prior to their determination by HPLC.*

Keywords: *magnetic sorbents, nanoparticles, magnetic solid-phase extraction, hypercrosslinked polystyrene, sulfonamides, tetracyclines, catecholamines.*

Магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), интерес к которой значительно возрос в последние годы, представляет собой новый вариант твердофазной экстракции, основанный на использовании магнитных сорбентов,

которые могут быть легко отделены от матрицы образца с помощью внешнего магнитного поля. Среди полимерных магнитных сорбентов большой научный и практический интерес представляют магнитные сверхсшитые полистиролы, так как сочетают в себе уникальные сорбционные свойства ССПС с возможностью отделения сорбента от раствора с помощью магнита.

В настоящей работе предложен новый способ получения магнитных ССПС, основанный на сорбции предварительно синтезированных наночастиц (НЧ) магнетита на ССПС. Схема синтеза приведена на рис. 1. Наноразмерные частицы Fe_3O_4 получали путем химического осаждения. НЧ магнетита сорбировали на ССПС из воды, ацетонитрила, ацетона, изопропанола, метанола и гексана. Основными параметрами качества при выборе условий получения магнитного сорбента были структурная однородность магнитного композита, способность к намагничиванию, отсутствие следов в растворе после магнитного отделения сорбента. Установлено, что НЧ Fe_3O_4 лучше всего сорбируются и удерживаются на ССПС при сорбции из метанольных растворов. Для дальнейших испытаний был выбран сорбент, содержащий 5% магнетита по массе, были изучены его структурные, магнитные и сорбционные свойства.

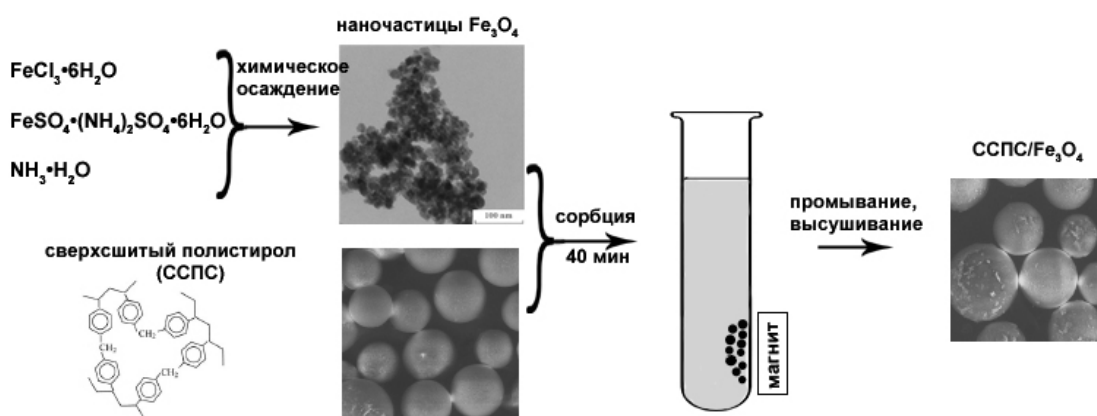


Рис. 1. Схема синтеза магнитного сверхсшитого полистирола.

В табл. 1 приведены структурные характеристики ССПС и МССПС, из сравнения которых видно, что введение наночастиц магнетита в матрицу ССПС сопровождается незначительным уменьшением удельной поверхности и объёма

пор, однако эти характеристики остаются достаточно высокими для использования полученного композита в качестве сорбента. Из сравнения электронных микрофотографий (рис. 2 а,б) видно, что НЧ Fe₃O₄ расположены на поверхности сферических частиц ССПС в виде агломератов. Магнитный сорбент проявляет суперпарамагнитные свойства, о чем свидетельствует отсутствие петли магнитного гистерезиса на кривой намагничивания (рис. 2 в). Намагниченность насыщения (при 300 К) составляет 1.7 э.м.е./г, этого достаточно для извлечения сорбента из раствора под действием магнитного поля постоянного магнита.

Сорбционные свойства МССПС оценивали на примере сульфаниламидов (СА), тетрациклинов (ТЦ) и катехоламинов (КА). Изучена сорбция представителей этих классов на ССПС, МССПС и НЧ Fe₃O₄ в зависимости от времени контакта фаз, рН раствора и концентрации сорбатов.

Таблица 1. Структурные характеристики ССПС и МССПС.

Сорбент	S _{уд} , м ² /г	Площадь микропор, м ² /г	Площадь мезопор, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
ССПС	1132	707	219	0.60	0.32	0.25	2.1
МССПС	1080	682	202	0.58	0.30	0.25	2.1

(а)

(б)

(в)

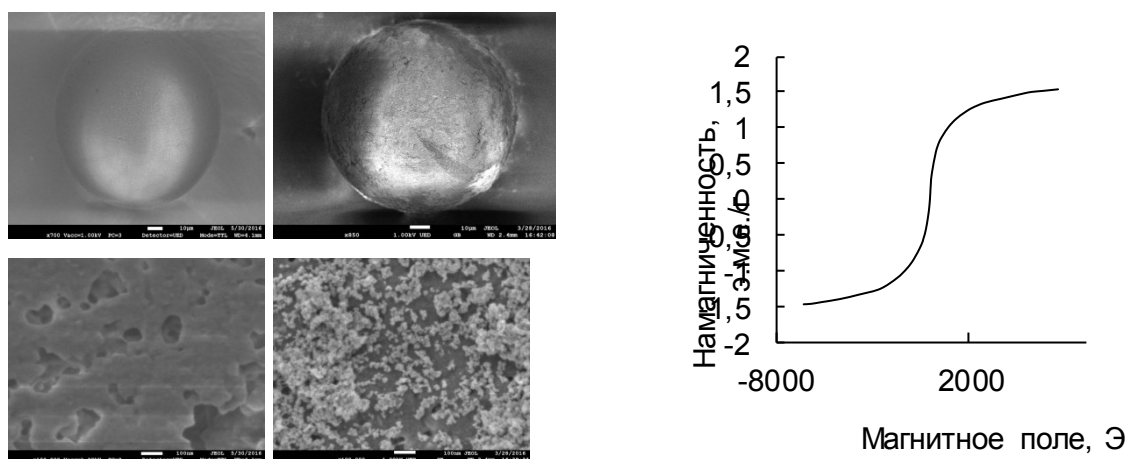


Рис. 2. Электронные микрофотографии ССПС (а) и МССПС (б), кривая намагничивания МССПС (в).

На рис. 3 (а, б, в) приведены зависимости степеней извлечения сульфаметоксазола, окситетрацилина и адреналина от времени контакта фаз, для остальных СА, ТЦ и КА они имеют аналогичный характер. Из данных,

видно, что сорбционное равновесие на ССПС и МССПС для всех веществ устанавливается в течение 5–10 мин. Интересно отметить, что ТЦ и КА сорбируются также и на частицах Fe_3O_4 (кривые 3).

Ключевым фактором, влияющим на сорбцию амфотерных соединений, является pH раствора. Максимальная сорбция соединений на МССПС и ССПС достигается в области доминирования нейтральных форм СА и КА при pH 3–8 и 7–9 (рис. 3 г, е), соответственно. Характер зависимости степени извлечения ТЦ от pH (рис. 3д) указывает на то, что в отличие от ССПС, на котором соединения сорбируются в цвиттер-ионной и катионной формах (pH 1–8), на МССПС и НЧ Fe_3O_4 они сорбируются только в цвиттер-ионной форме (pH 3–8).

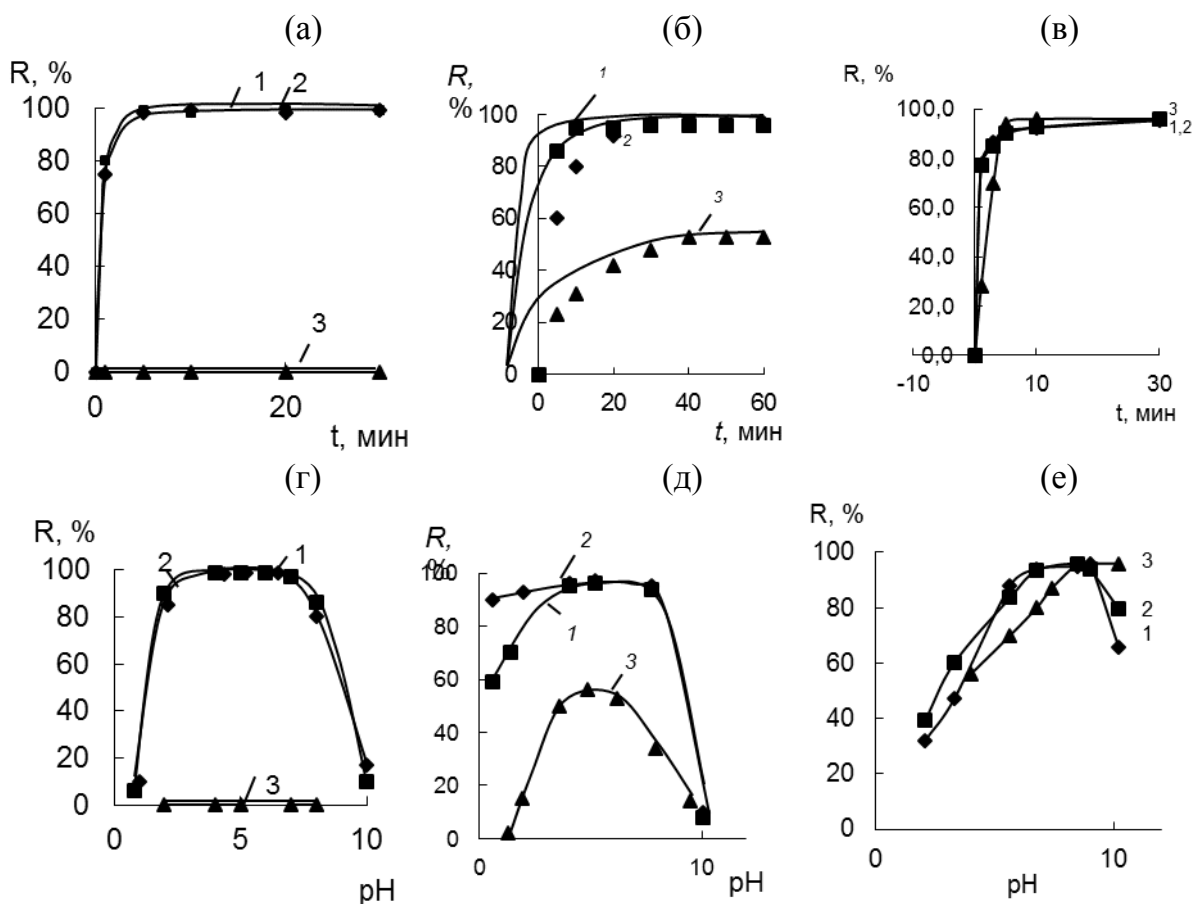


Рис. 3. Зависимости степеней извлечения сульфаметоксазола (а, г), окситетрациклина (б, д) и адреналина (в, е) на сорбентах МССПС (1), ССПС (2) и НЧ Fe_3O_4 (3) от времени контакта фаз (а, б, в) и pH раствора (г, д, е). $V = 25$ мл, $m_{сорб} = 0.020 \pm 0.001$ г, $c_{в-ва} = 5 \times 10^{-5}$ М, pH ~ 6 (а, б), pH ~ 9 (в), $t = 10$ мин (г, д, е).

Таблица 2. Степени извлечения СА, ТЦ и КА на МССПС, ССПС и магнитных НЧ и значения параметров их гидрофобности ($n = 3, P = 0.95$)

Соединение	R, %			lgP
	МССПС	ССПС	Fe ₃ O ₄	
Сульфаметазин	94 ± 3	95 ± 2	0	0.80
Сульфаметоксипиридазин	94 ± 4	93 ± 3	0	0.32
Сульфаклорпиридазин	98 ± 2	98 ± 4	0	1.02
Сульфаметоксазол	99 ± 3	99 ± 2	0	0.89
Тетрациклин	96 ± 2	97 ± 2	52	-1.25
Окситетрациклин	98 ± 4	98 ± 3	54	-1.12
Хлортетрациклин	97 ± 3	97 ± 2	57	-0.62
Доксициклин	99 ± 3	96 ± 2	53	-0.54
Норадреналин	90 ± 3	89 ± 3	97 ± 3	-0.99
Адреналин	96 ± 4	96 ± 4	96 ± 3	-1.37
Дофамин	97 ± 3	97 ± 3	97 ± 4	-1.85

Уменьшение сорбции в кислой среде по сравнению с сорбцией на ССПС можно объяснить электростатическим отталкиванием протонированных форм ТЦ и положительно заряженных НЧ Fe₃O₄.

В одинаковых условиях сопоставлены сорбционные свойства МССПС, ССПС и НЧ Fe₃O₄ по отношению к различным представителям СА, ТЦ и КА (табл. 2). Видно, что оба сорбента сорбируют все выбранные вещества количественно (на 89 – 99 %). Введение НЧ Fe₃O₄ в матрицу ССПС не влияет на его сорбционную способность. Реализовано сочетание сорбционного концентрирования ТЦ, СА и КА на магнитном ССПС с их определением в элюате методом обращено-фазовой ВЭЖХ [1-3].

Проведенное исследование указывает на перспективность применения магнитного ССПС для простого и быстрого сорбционного выделения и концентрирования органических соединений различной полярности.

Авторы выражают благодарность РНФ за финансовую поддержку проекта (грант 18-73-10001).

Литература

1. Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда // Журн. аналит. химии. 70(11), 1149 – 1157 (2015).
2. Толмачева В.В., Апяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // Журн. аналит. химии. 71(4), 339-356 (2016).

3. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu A. Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination // *Talanta*. 152, 203-210 (2016).

**Фазообразование в системе $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$
и материалы на ее основе**

© А. О. Попадина, С. А. Кириллова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 5,
e-mail: refractory-sveta@mail.ru

Аннотация. *Представлены данные о фазообразовании в системе $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях, в условиях горения растворов, при термообработке на воздухе. В условиях горения реакционных сред получен ряд твердых растворов $\text{GdFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ со структурой перовскита. Показана возможность получения композитов «наночастицы GdFeO_3 – матрица CaZrO_3 ». Большое внимание уделено термохимическим аспектам синтеза и поведения материалов при нагревании.*

Ключевые слова: *ортоферрит гадолия, цирконат кальция, твердый раствор, гидротермальный синтез, горение растворов.*

**PHASE FORMATION AND MATERIALS
BASED ON THE $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ SYSTEM**

A. O. Popadina, S. A. Kirillova

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI",
Prof. Popova str. 5, St. Petersburg, 197376, Russia,
e-mail: refractory-sveta@mail.ru

Abstract

The data on the phase formation in the $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system under hydrothermal conditions, under the conditions of burning solutions, and during thermal treatment in air are presented. Under the conditions of combustion of the reaction media, a number of solid solutions $\text{GdFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ with the perovskite structure were obtained. The possibility of obtaining composites "GdFeO₃ nanoparticles – CaZrO₃ matrix" is shown. Much attention is paid to the thermochemical aspects of the synthesis and the behavior of materials during heating.

Keywords: *gadolinium orthoferrite, calcium zirconate, solid solution, hydrothermal synthesis, solutions combustion method.*

В настоящее время получение нанокристаллических перовскитоподобных ортоферритов редкоземельных элементов, а также твердых растворов и композиционных материалов на их основе является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений исследований. Такое внимание обусловлено возможностью практического применения присущих ортоферритам редкоземельных элементов практически важных свойств в системах хранения данных, газовых сенсорах, топливных ячейках, фотокатализаторах и др. [1, 2].

Предметом исследования являются материалы на основе системы $GdFeO_3$ – $CaZrO_3$. Для синтеза материалов используется метод совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой и/или термообработкой на воздухе, а также метод горения растворов.

Качественный и количественный элементный анализ проб осуществлялся методом рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), а макро-, микроструктура и особенности строения – с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и инфракрасной спектроскопии. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм порошков был рассчитан средний размер кристаллитов и параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.

Исследован характер влияния параметров гидротермальной обработки – рН, температуры и продолжительности изотермической выдержки – на физико-химические свойства (фазовый состав, морфологию, дисперсность) образующихся кристаллических частиц $GdFeO_3$. Согласно данным РФА в гидротермальных условиях при $t = 250$ °С и $P = 50$ МПа $GdFeO_3$ не образуется даже при рН = 8...10 (раствор NaOH). При увеличении продолжительности изотермической выдержки ($\tau = 4, 24, 48$ ч) при рН = 8...9 количество $Gd(OH)_3$ уменьшается и, соответственно, увеличивается содержание $GdO(OH)$, *m*- и *c*-

Gd₂O₃. При этом доля α-Fe₂O₃ остается практически постоянной. При pH = 10 зафиксировано наличие следующих фаз: α-Fe₂O₃, GdO(OH), *m*- и *c*-Gd₂O₃. Гидротермальная обработка при *t* = 425 °С и *P* = 37 МПа, гидротермальная среда – дистиллированная вода позволяет получить GdFeO₃ без примесных фаз уже при 4-х часовой выдержке (рис. 1).

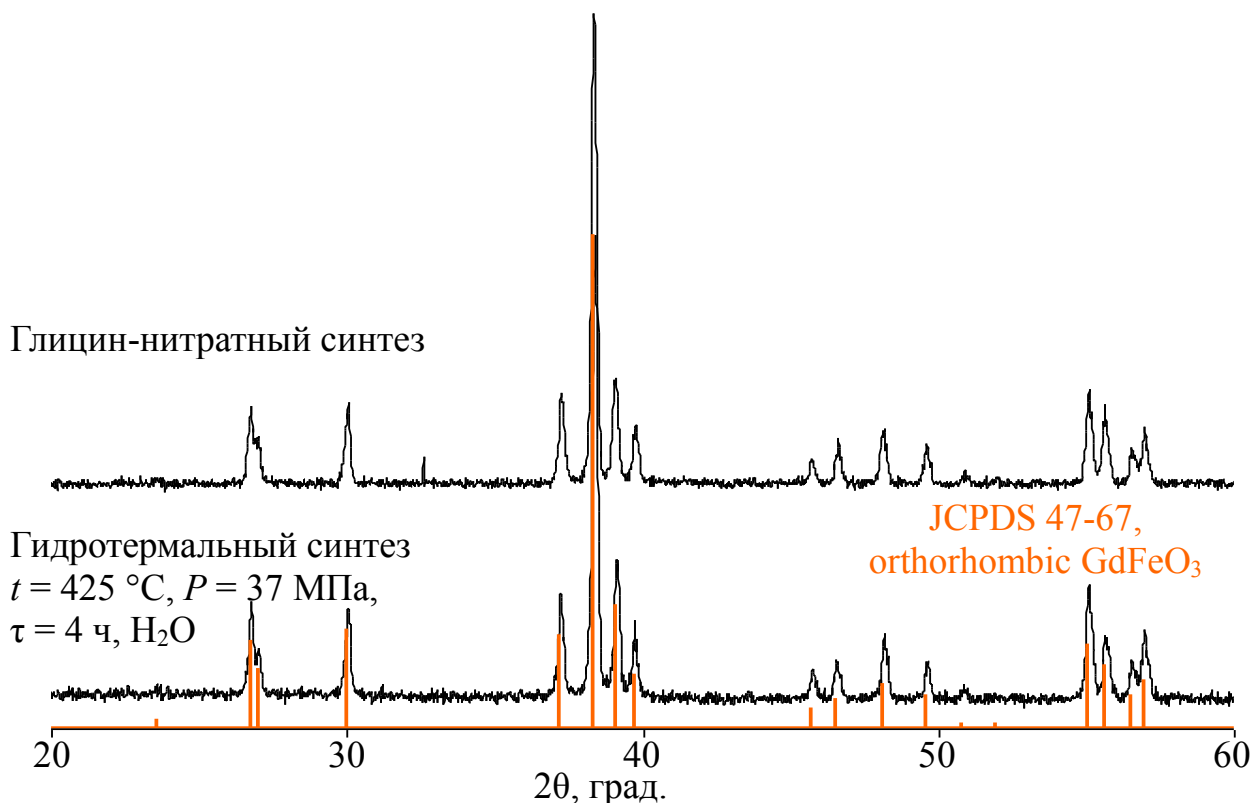


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов GdFeO₃

Методом горения растворов (глицин-нитратный синтез) были получены GdFeO₃ и CaZrO₃. Микроструктура полученных порошкообразных образцов представлена на рисунке 2.

При получении композитов в системе CaO–ZrO₂–Fe₂O₃–Gd₂O₃ в условиях горения реакционных сред получен ряд твердых растворов GdFeO₃–CaZrO₃ со структурой перовскита (рис. 3, 4).

Показана возможность получения композиционных материалов на основе системы GdFeO₃–CaZrO₃ (наночастицы GdFeO₃, заключенные в матрицу CaZrO₃). При проведении исследований большое внимание уделено термохимическим аспектам синтеза и поведения рассматриваемых материалов при нагревании.

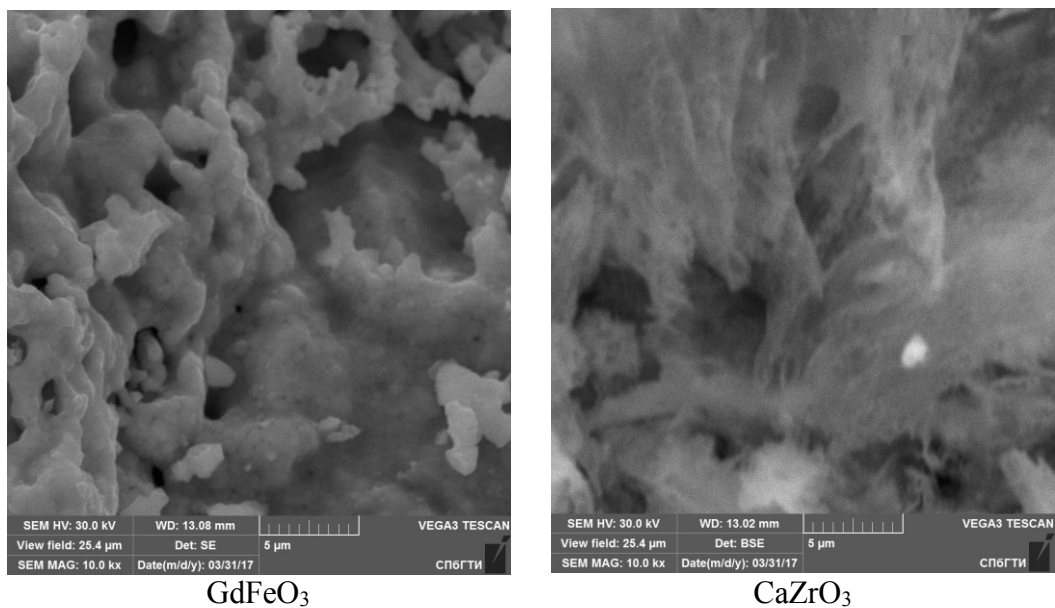


Рисунок 2 – Микрофотографии порошкообразных образцов $GdFeO_3$ и $CaZrO_3$ (глицин-нитратный синтез)

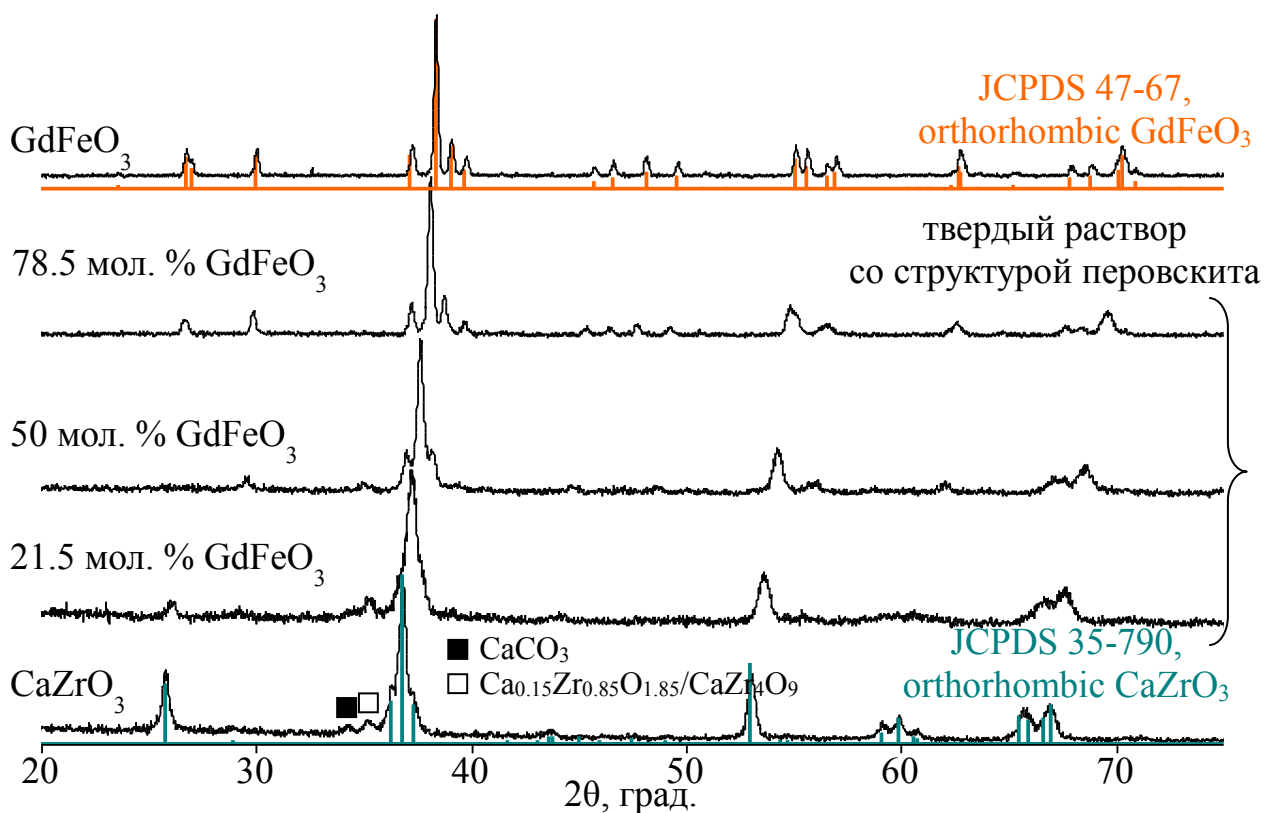


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы образцов $GdFeO_3$ – $CaZrO_3$ (глицин-нитратный синтез)

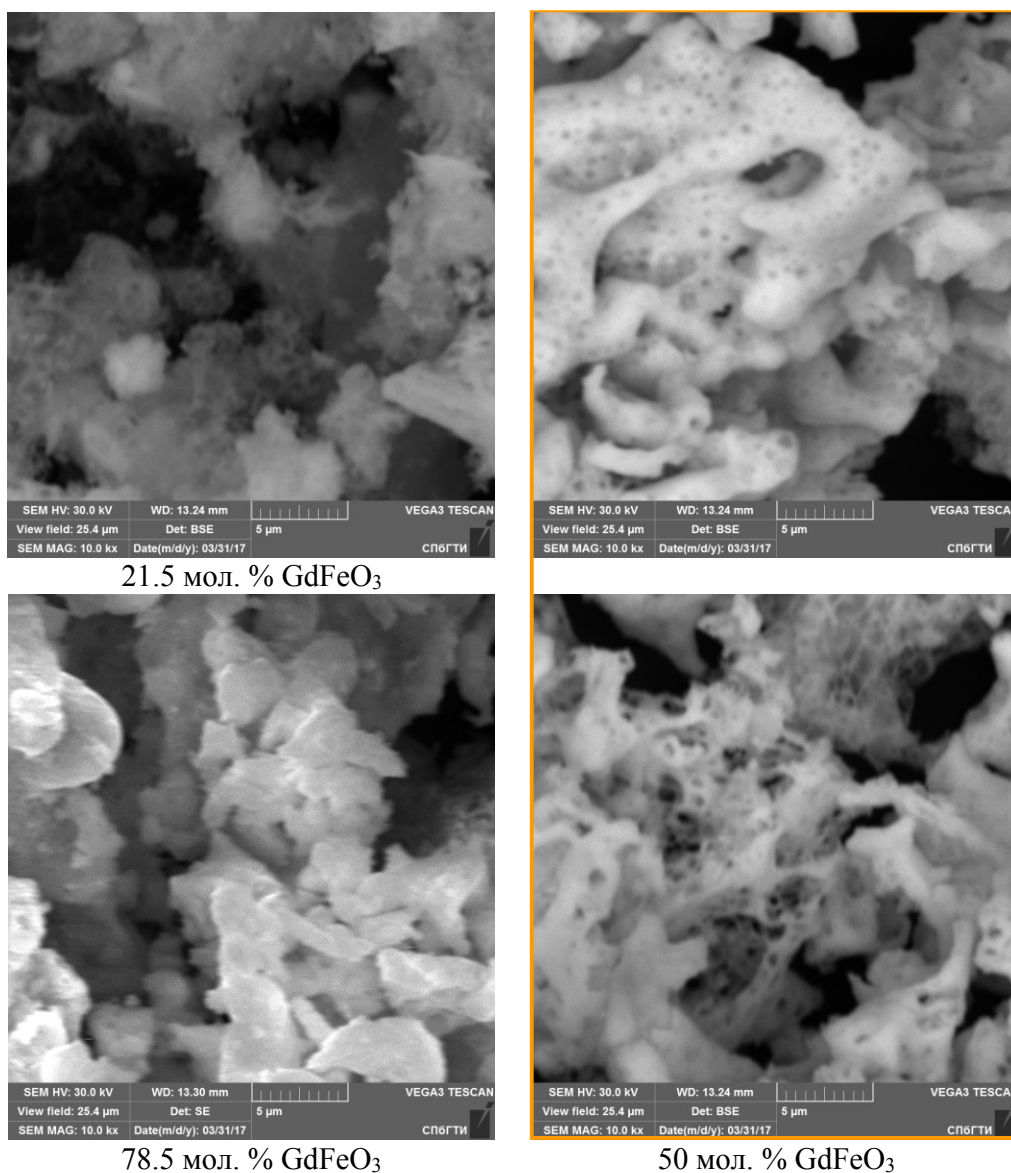


Рисунок 4 – Микрофотографии порошкообразных образцов GdFeO₃–CaZrO₃ (глицин-нитратный синтез)

Благодарности

Все СЭМ/РСМА и РФА исследования выполнены на оборудовании инженерингового центра СПбГТИ(ТУ). Авторы выражают свою признательность куратору центра Д. П. Даниловичу за предоставленные возможности.

Литература

1. V. I. Popkov, E. A. Tugova, A. K. Vachina, O. V. Almyasheva. The Formation of Nanocrystalline Orthoferrites of Rare-Earth Elements XFeO₃ (X = Y, La, Gd) Via Heat Treatment of Coprecipitated Hydroxides. Russian Journal of General Chemistry. 2017. 87 [11]. 2516–2524.
2. Sh. M. Khaliullin, V. D. Zhuravlev, V. G. Bamburov, L. V. Ermakova. Synthesis of Submicron CaZrO₃ in Combustion Reactions. Physics of Atomic Nuclei. 2015. 78 [12]. 1382–1388.

УДК 66.091:621.3.032.22

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© В. И. Иваненко, М. В. Маслова

ИХТРЭМС КНЦ РАН, 184209, Россия, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

e-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

Аннотация

С использованием метода ионного обмена разработаны новые подходы к направленному синтезу перспективных наноструктурированных композиционных материалов на основе фосфатов и оксидов титана для литийионных аккумуляторов. Легирование гетеровалентными катионами металлов повышает дисперсность кристаллических порошков, приводит к образованию структурных дефектов, которые создают микронапряжения и не позволяют формировать относительно крупные кристаллиты. Уменьшение размеров частиц порошков и формирование композитов, содержащих твердый электролит, повышают зарядно-разрядные характеристики материала, увеличивая литийионную проводимость и обратимость процесса интеркаляции - деинтеркаляции катионов лития в структуре. Синтезированные материалы обеспечивают создание безопасных и надежных в эксплуатации литийионных аккумуляторов с высокой и стабильной при многократном циклировании в режиме «заряда-разряда» емкостью.

Ключевые слова: *фосфаты и оксиды титана, синтез, легирование, ионный обмен, композиционные наноструктурированные материалы, дисперсность, электрохимические свойства*

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED COMPOSITE MATERIALS BASED ON TITANIUM COMPOUNDS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

V. I. Ivanenko, M. V. Maslova

ICTREMRM KSC RAS, 184209, Russia, Apatity, Akademgorodok, 26a.

e-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

Abstract

Using the ion-exchange method, new approaches to the directed synthesis of promising nanostructured composite materials based on titanium phosphates and oxides for lithium-ion batteries have been developed. It has been shown that doping of titanium phosphate by heterovalent metal cations leads to the formation of structural defects caused by micro-stresses. It, in turn, prevents to form of relatively large crystallites and increases the dispersion of crystalline powders. The formation of composites with a solid electrolyte along with small particle size of powders increase both the charge-discharge characteristics of the material and lithium ion conductivity, as well as reversibility of lithium intercalation - deintercalation process. The synthesized materials show the safe and reliable lithium ion batteries operation, high and stable capacity in the charge-discharge cycles.

Keywords: *titanium phosphates and oxides, synthesis, doping, ion exchange, composite nanostructured materials, dispersion, electrochemical properties*

В последнее время фосфаты и сложные оксиды титана рассматриваются как перспективные электро-химически активные материалы для литий-ионных аккумуляторов - наиболее эффективных автономных источников энергии [1-6]. Однако, основной недостаток таких соединений – низкая ионная проводимость осложняет процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития в материале при эксплуатации аккумуляторных батарей, что приводит к снижению емкости аккумулятора и нестабильной его работе [7-9].

Настоящее исследование посвящено изучению возможности улучшения этих показателей направленным синтезом наноразмерных порошков анодных композитных материалов на основе фосфата титана - $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ и титаната лития - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ заданного фазового состава, структуры, дисперсности и морфологии поверхности при их легировании гетеровалентными катионами металлов и создании композитов.

В основу синтеза и модифицирования анодных материалов положен метод ионного обмена в водных средах с использованием гидрофосфатного и аммонийзамещенного оксогидроксидного прекурсоров титана(IV), полученных при фосфатировании или гидролизе сульфата титанила и аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, являющегося продуктом переработки титанового сырья. Ионообменные свойства прекурсоров обеспечивают высокую гомогенизацию компонентов и управляемость процесса с получением продуктов заданного состава, термическая обработка которых приводит к образованию кристаллических наноразмерных порошков анодных материалов $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а также твердых электролитов $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ со структурой NASICON или перовскита, обладающих высокой литий-ионной проводимостью.

В работе установлены общие закономерности влияния условий получения кристаллических порошков и природы легирующего компонента на их морфологию и гранулометрический состав. Повышение температуры и времени термообработки при кристаллизации прекурсора приводит к укрупнению частиц. Легирование гетеровалентными катионами металла повышает

дисперсность порошкового материала (рис. 1, 2). Показана возможность управления дисперсностью синтезируемых порошков узких гранулометрических классов.

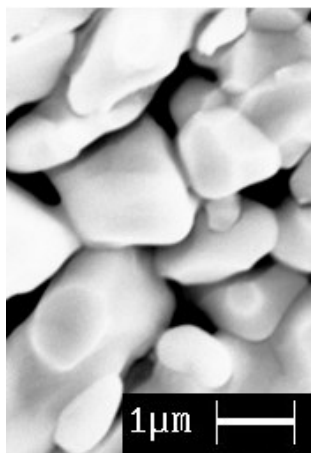


Рис. 1. SEM-изображение порошков $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ без легирования после термообработки при 900°C в течение 4 часов.

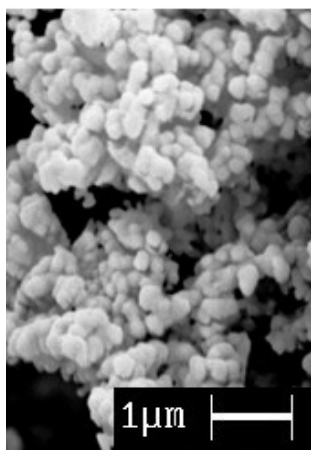


Рис. 2. SEM-изображение порошков $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, легированных 3 мас.% $\text{La}(\text{III})$, после термообработки при 900°C в течение 4 часов.

Получены композитные порошки с повышенными электрохимическими свойствами, содержащие легированные анодные материалы $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с равномерно распределенными в них твердыми электролитами $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Так, увеличение дисперсности порошков на основе титаната лития - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, их легирование катионами лантана(III) и формирование композитов, содержащих твердый электролит $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, повышают проводимость материала на 2-3 порядка (до $8 \cdot 10^{-5}\ \text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$). Предложенный подход к формированию материала приводит к увеличению емкости материала и ее стабилизации (рис. 3, 4), а также к снижению интенсивности деградации электрода. Апробация синтезированных порошков в качестве анодного материала показала хорошую циклируемость. Полученные

материалы характеризуются высоким и стабильным значением емкости макета аккумулятора, близким к теоретическому (175-185 мА·ч/г), которое практически не снижалось при многократном циклировании в режиме «заряд-разряд».

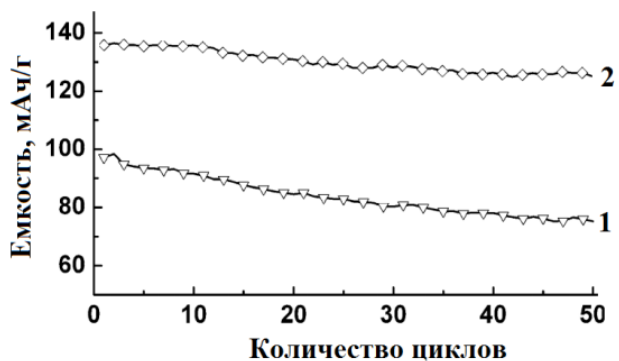


Рис. 3. Влияние дисперсности порошка электродного материала $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ на емкость при циклировании электрохимической ячейки.

$d_{\text{ср.}}$, нм: 1 – 460-480, 2 – 170-210.

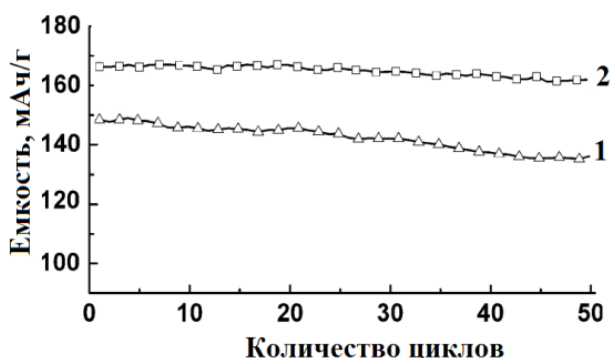


Рис. 4. Влияние состава электродного материала $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ на емкость при циклировании электрохимической ячейки. $d_{\text{ср.}} = 160-200$ нм. 1 – легирован

2 мас.% La(III). 2 – легирован 2 мас.% La(III), содержит твердый электролит $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Полученные результаты находят объяснение в образовании при легировании гетеровалентными ионами металлов структурных дефектов, препятствующих формированию крупных кристаллитов. Уменьшение размеров частиц сокращает диффузионное расстояние для ионного транспорта и увеличивает площадь контакта для переноса заряда между частицами. Генерация дефектов способствует образованию ионных вакансий, приводит к перераспределению заряда в решетке и повышению ионной проводимости при циклировании в процессе интеркаляции-деинтеркаляции катионов щелочного металла. Создание композитов электродный материал - твердый электролит позволяет устранить анизотропию свойств материала, ускорить доставку ионов

щелочного металла к грани, по которой происходит его внедрение в решетку электродного материала.

Все это приводит к увеличению обратимости процесса интеркаляции-деинтеркаляции Li^+ в структуре и, как следствие, к повышению и стабилизации зарядно-разрядных характеристик при циклировании.

Показано, что в процессе заряда или разряда используемых в качестве анода синтезированных материалов происходит фазовое превращение практически без участия фаз переменного состава, что обеспечивает постоянство потенциала по мере циклирования. Рабочий потенциал таких электродов на 1.0-1.5 В положительнее потенциала литиевого электрода, что исключает образование дендритов и восстановление электролита, открывает возможность создания безопасных и надежных в эксплуатации литий-ионных аккумуляторов с высокой и стабильной при многократном циклировании в режиме «заряда-разряда» емкостью.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №17-19-01522.

Литература

1. K. Takada. Progress and prospective of solid-state lithium batteries // *Acta Materialia*, 2013, V. 61. Issue 3. P. 759-770.
2. Yongho Kee, Nikolay Dimov, Keita Minami, Shigeto Okada. Orthorhombic Lithium Titanium Phosphate as an Anode Material for Li-ion Rechargeable Battery // *Electrochimica Acta*. 2015. V.174. P. 516–520.
3. Guodong Wu, Pinjiang Li, Congxu Zhu, Yan Lei, Hongxiao Zhao, Tingting Li, Hongwei Yue, Baoping Dou, Yuanhao Gao, Xiaogang Yang. Amorphous titanium oxide passivated lithium titanium phosphate electrode for high stable aqueous lithium ion batteries with oxygen tolerance // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 246. P.720–729.
4. Sh. Zhang, Yu Liu, Na Zhang, K. Zhao, J. Yang, Sh. He. Development of a macroporous-spherical polyanionic compound $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ as a novel anode material for sodium ion batteries // *RSC Advances*. - 2016. – N6. - P. 53296-53303.
5. Цивадзе А.Ю., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013, Т.49, №2, С.149-154.
6. Стенина И.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Анодный материал на основе наноразмерного титаната лития // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т.60. № 11. С. 1506-1510.

7. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Интеркаляция и деинтеркаляция лития из титаната лития и двойного фосфата лития-железа // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, №1, С.63-68.

8. Wilkening M., Amade R., Iwaniak W. and Heitjans P. Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – A comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. V.9. P. 1239-1246.

9. Wang Y., Zhou A., Dai X., Feng L., Li J., Li J. Solid-state synthesis of submicron-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ composites with rich grain boundaries for lithium ion batteries // Journal of Power Sources. 2014. V. 266. P. 114-120.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДОПИРОВАННЫЕ Mn: ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

© В.В. Железнов¹, А.Ю. Устинов^{1,2}, И.А. Ткаченко¹, А.А. Квач¹,
Т.А. Кайдалова¹, А.Б. Подгорбунский¹

¹ - Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия
Владивостока, д. 159. e-майл: zheleznov_serгей@mail.ru

² - Дальневосточный федеральный университет, 690950, Россия, г. Владивосток, ул.
Суханова, д. 8

Аннотация

Темплатным золь-гель методом получены наноструктурированные композиты на основе TiO₂, допированные Mn. Морфология и структура композитов исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей микроскопии, рентгенофотозлектронной спектроскопии. Исследованы электропроводность и магнитные свойства. Показано, что допирование образцов TiO₂ марганцем улучшает проводимость на два порядка по сравнению с недопированным образцом. Изменение условий отжига наноструктурированного композита увеличивает проводящие свойства в четыре раза. Установлено, что изученные образцы имеют ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре, причем значение намагниченности насыщения и угол наклона кривой M(H) зависят от условий отжига. Определено наличие магнитного перехода в районе 45 К, отвечающий переходу Mn₃O₄ в ферримагнитное состояние.

Ключевые слова: золь-гель синтез, нанопорошки, оксид титана, электропроводность, магнитные свойства.

NANOSTRUCTURED TITANIUM DIOXIDE-BASED COMPOSITE MATERIALS DOPED WITH MN: TEMPLATE SOL-GEL SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES.

V. V. Zheleznov¹, A. Yu. Ustinov^{1,2}, I. A. Tkachenko¹, A. A. Kvach¹, T. A. Kaidalova¹, A. B. Podgorbunsky¹

¹-Institute of chemistry FEB RAS 690022, Russia, Vladivostok, Prosp. 100-letya Vladivostoka, 159.

²-Far Eastern Federal University 690091, Russia, Vladivostok, St. Sukhanova, 8

Abstract

Nanostructured composites based on TiO₂ doped with Mn were obtained by sol-gel template method. The morphology and structure of the composites were studied by x-ray diffraction, scanning and transmission microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy. Electrical conductivity and magnetic properties are investigated. It is shown that the doping of TiO₂ samples with manganese improves conductivity by two orders of magnitude in comparison with a non-doped sample. Changing the annealing conditions of the nanostructured composite increases the conductive properties four times. It is established that the studied samples have ferromagnetic ordering at room temperature, and the saturation magnetization value and the slope angle of the

curve $M(H)$ depend on the annealing conditions, the presence of a magnetic transition in the region of 45 K corresponding to the transition Mn_3O_4 to the ferrimagnetic state is determined.

Keywords: sol-gel synthesis, nanopowders, titanium oxide, electrical conductivity, magnetic properties.

В последнее десятилетие огромное число работ посвящено наноразмерным оксидам титана. Только в 2014 году Chemical Reviews выпустило 21 обзор по получению, свойствам и применению наноразмерных оксидов титана. [1, 2]. Исследование магнитных свойств интенсивно началось после того как в работе [3] была показана возможность получения магнитного полупроводника с комнатным ферромагнетизмом на основе TiO_2 .

В данной работе мы исследовали влияние условий отжига на состав, строение магнитные и токопроводящие свойства допированных Mn наноструктурированных микротрубок диоксида титана, полученных золь-гель методом.

Наноструктурированные микротрубки TiO_2 допированные марганцем были получены по методике, описанной в работе [4]. Отжиг образца производился на воздухе при температуре $500^\circ C$ в течении 2 часов на титановой подложке (Образец №1). После отжига углеродного темплата, образец дополнительно отжигался 2 часа в фарфоровом тигле на воздухе при $500^\circ C$ (Образец №2). Содержание Mn в образцах (в пересчете на MnO_2) составило ≈ 17 вес.%).

Согласно данным сканирующей и просвечивающей (рис. 1a, b) микроскопии структура композита представляет микроразмерные трубки, состоящие из наночастиц.

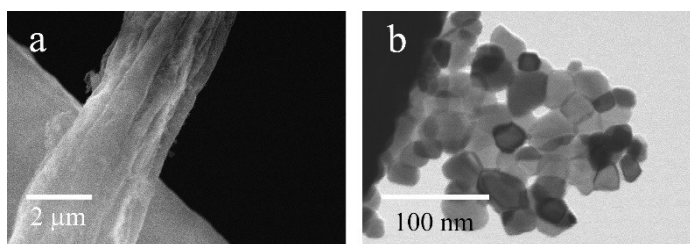


Рис. 1 Микрофотографии образца №1

Согласно результатам рентгенофазового анализа, исследованные образцы содержат фазы анатаза, рутила, а также фазы Mn_3O_4 и $MnTiO_3$. Следует отметить, что изменение условий отжига приводит к изменению соотношения фаз рутил-анатаз в композите.

Как следует из данных рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (табл.1),

кислород имеет по крайней мере две модификации – доминирующую металлооксидную и «оксикарбоную». Содержание металлооксидной формы соотносится с количеством металлов и их состояниями окисления. Наличие углерода определяется условиями темплатного синтеза. Титан присутствует в поверхностном слое в двух состояниях, в виде Ti^{4+} и, в виде Ti^{3+}

Таблица 1. Энергии связи (эВ) элементов в образцах

	Mn (2p _{3/2})	O (1s)	Ti (2p _{3/2})	C (1s)
MnOT-2	641.5	531.7 529.7	458.5 456.9	288.5 286.3 285.0
MnOT-4	641.4	531.1 529.2	458.4 456.9	288.6 286.3 285.0
	Mn ³⁺	CO _x TiO _x	Ti ⁴⁺ Ti ³⁺	CO ₂ CO CH

Согласно данным импедансной спектроскопии, электропроводность недопированного TiO_2 составила $0.8 \cdot 10^{-12}$ См/см. Допирование образцов TiO_2 марганцем улучшает проводимость на два порядка по сравнению с недопированным образцом (до $3,8 \cdot 10^{-10}$ См/см) (рис. 2).

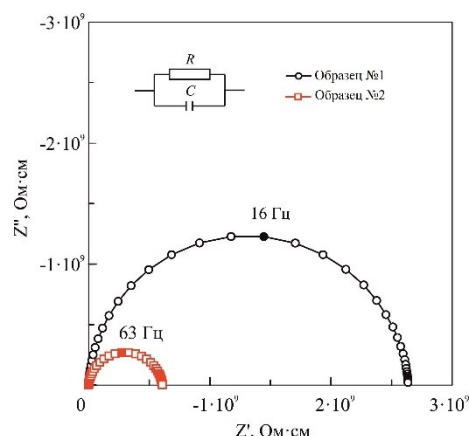
Одной из причин увеличения проводимости может быть наличие фазы пирофанита $MnTiO_3$ обладающей значительной электропроводностью

Однако нельзя исключить возможность того, что при допировании диоксида титана марганцем образуется раствор замещения ($Ti^{4+} \rightarrow Mn^{4+}$). При этом в случае замещения Ti^{4+} на

Mn^{4+} должны образовываться вакансии кислорода, что так же может приводить к увеличению электропроводности. Таким образом улучшение электропроводности может быть связано как с генерацией свободных носителей заряда, так и с образованием высокопроводящей фазы $MnTiO_3$.

Изменение условий отжига наноструктурированного композита позволяет дополнительно увеличить проводящие свойства более чем в четыре раза ($\sigma = 3,8 \cdot 10^{-10} \rightarrow 1,6 \cdot 10^{-9}$ См/см) (рис. 2).

Результаты исследования магнитных свойств приведены на рисунках 3, 4 и 5. Характерной особенностью полевых зависимостей намагниченностей



намагниченности, полученных при комнатной температуре (рис. 3), является наличие гистерезиса, свидетельствующего о ферромагнитном упорядочении в изученных образцах. Причем увеличение температуры отжига приводит к росту значений намагниченности и изменению угла наклона кривой.

Причиной ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре в парамагнитном диоксиде титана, допированного 3d-металлом исследователи объясняют с помощью широко распространённой модели связанных поляронов [5]. Однако в работе [6] показано, что наличие упорядоченных дефектов, различного типа, в структуре TiO_2 так же может оказать сильное влияние на его магнитные свойства/ Наличие допирующих ионов марганца и наличие дефектной структуры, обусловленной отжигом, делает возможным, в нашем случае, реализацию двух вышеописанных механизмов возникновения ферромагнитного упорядочения. Увеличение угла наклона кривой намагничивания с изменением условий

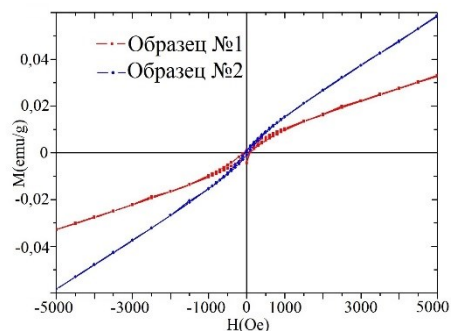


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности при 300 К.

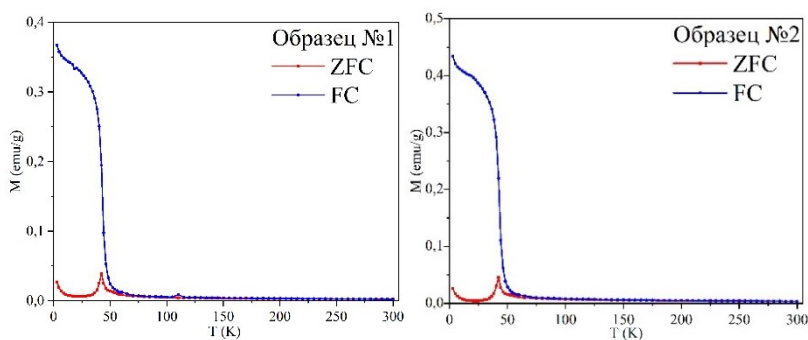


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности

отжига, по-видимому, связано с увеличением вакансий [7]. Наблюдаемый пик на кривой ZFC около 43 К и резкое увеличение значений намагниченности в данной области температур на FC-кривой (рис. 4) дает нам право говорить, что в исследованных образцах содержится оксид марганца Mn_3O_4 , поскольку температура перехода данного оксида в ферромагнитное состояние, совпадает с полученными нами значениями.

отжига, по-видимому, связано с увеличением вакансий [7].

Наблюдаемый пик на кривой ZFC около 43 К и резкое увеличение значений намагниченности в данной области температур на FC-кривой (рис. 4) дает нам право говорить, что в исследованных образцах содержится оксид марганца Mn_3O_4 , поскольку температура перехода данного оксида в ферромагнитное состояние, совпадает с полученными нами значениями.

Наблюдаемое смещение петель гистерезиса на кривых $M(H)$, полученных при 3К (рис. 5), в сторону отрицательных полей, свидетельствует о том, что в изученных образцах имеется взаимодействие типа ферромагнетик/антиферромагнетик. В работе [6] отмечается, что на поверхности наночастиц TiO_2 могут формироваться дефектные области с различным спиновым порядком, приводящим к сильным обменным взаимодействиям типа антиферромагнетик/ферромагнетик, что вероятнее всего и происходит в нашем случае.

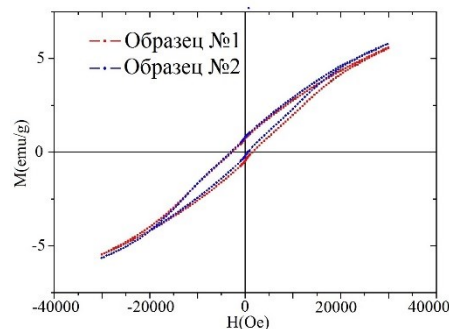


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности при 3 К.

ВЫВОДЫ

Получены наноструктурированные оксиды титана допированные марганцем. Изучено строение композитов. Показано, что допирование и изменение условий отжига наноструктурированного композита позволяет увеличить электропроводящие свойства на несколько порядков. Установлено, что изученные образцы имеют ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре, причем значение намагниченности насыщения и угол наклона кривой $M(H)$ зависят от условий отжига. Отмечена связь увеличения значений намагниченности ниже 45 К, с переходом в ферромагнитное состояние Mn_3O_4 . Изменение электропроводности и ферромагнитное упорядочивание при комнатной температуре с большой долей вероятности можно связать с наличием в поверхностных слоях наночастиц дефектов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.

Литература

1. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects / Asahi R., Morikawa T., Irie H. and Ohwaki T. // Chemical Reviews 114(19), 9824-9852 (2014).
2. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials / Dahl M., Liu Y., and Yin Y. // Chemical Reviews 114(19), 9853-9889 (2014).

3. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S and Koinuma H // *Science* 291 (5505), 854-856 (2001).
4. Влияние ZrO_2 на строение наноструктурированных композитов $ZrO_2/TiO_2/SiO_2$ полученных темплатным золь-гель синтезом / Железнов В.В., Сушков Ю.В., Войт Е.И., Сарин С.А., Дмитриева Е.Э. // *Журнал прикладной спектроскопии* 81(6), 894-900 (2014).
5. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides / Coey J.M.D., Venkatesan M. and Fitzgerald C.B.// *Nature Materials* 4(2), 173-179 (2005)
6. Аномальный магнетизм поверхности нанокристаллических оксидов TiO_2 / Ермаков А.Е., Уймин М.А., Королев А.В., Волегов А.С., Бызов И.В., Щеголева Н.Н., Минин А.С. // *Физика твердого тела* 59(3), 458-471 (2017).
7. Imaging Water Dissociation on $TiO_2(110)$ / Brookes I.M., Muryn C.A., Thornton G. // *Physical Review Letters* 87(26), 266103 (2001).

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

© С. Л. Синебрюхов¹, В. С. Егоркин¹, И. Е. Вялый¹, С. В. Гнеденков¹

¹ – Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159. e-mail: sls@ich.dvo.ru

Аннотация

Одним из направлений повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов является модификация их поверхности с целью создания барьерного слоя, препятствующего доступу коррозионноактивных компонентов среды к материалу. В докладе представлены результаты исследований, направленных на защиту алюминиевых сплавов композиционными покрытиями, обладающими супергидрофобными свойствами. На основании полученных данных электрохимических исследований представлены модели строения композиционных покрытий.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, смачиваемость, гидрофобность, электрохимическая импедансная спектроскопия, алюминий, коррозия.

ANTICORROSION PROPERTIES OF THE SUPERHYDROPHOBIC COATINGS ON ALUMINUM ALLOYS

S. L. Sinebryukhov¹, V. S. Egorkin¹, I. E. Vyaliy¹, S. V. Gnedenkov¹

¹ – Institute of Chemistry FEB RAS, 159 Pr 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia, e-mail sls@ich.dvo.ru

Abstract

One of the possible ways to increase the corrosion resistance of aluminum alloys is to modify their surface in order to create a barrier layer that prevents access of corrosive components of the medium to the material. The report presents the results of research aimed at protecting aluminum alloys with composite coatings possessing superhydrophobic properties. Based on the data obtained from electrochemical studies, models of the structure of composite coatings are presented.

Keywords: superhydrophobic coatings, plasma electrolytic oxidation, wettability, hydrophobicity, electrochemical impedance spectroscopy, aluminum, corrosion.

Введение

Обеспечение антикоррозионной защиты поверхности конструкций из сплавов алюминия посредством формирования на их поверхности покрытий – одна из важнейших задач, решаемых современным материаловедением. Защитные оксидные слои, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), а также композиционные слои, создаваемые на их основе, обладают высокими антикоррозионными свойствами [1–3]. Вместе с тем, в научной литературе отмечена высокая коррозионная защита, обеспечиваемая различным гидрофобными (ГФ) и супергидрофобными

покрытиями (СГФ) [4–9]. ПЭО-слои обладают высокой адгезией к подложке и развитой поверхностью [10], что делает их перспективным объектом для модификации, как с использованием гидрофобных агентов, так и наночастиц [4, 6].

Изучение электрохимического поведения ГФ и СГФ нанокompозитных покрытий, формируемых на металлах и сплавах, представляет собой важный этап создания антикоррозионных покрытий, обладающих надежными защитными свойствами не только в атмосферных условиях, но также и в агрессивной среде.

Основной целью настоящего исследования являлось изучение коррозионного поведения композиционных покрытий, обладающих супергидрофобными свойствами, формируемых для защиты алюминиевых сплавов, а также разработать модели строения композиционных покрытий на основании полученных данных электрохимических исследований.

Экспериментальная часть

Покрытия формировали на прямоугольных пластинах из деформируемого сплава АМгЗ, принадлежащего системе Al–Mg–Mn–Si, размером 15 мм × 40 мм × 1,5 мм.

Плазменное электролитическое оксидирование проводили в электролите, содержащем 20 г/л $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0,5 H_2O$ и 1,5 г/л NaF.

Для формирования СГФ-слоев использовали гидрофобный агент – метокси- $\{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)окси]пропил\}$ -силан (MAF), декан и 99,9 % этиловый спирт [6].

Исследование электрохимических свойств образцов осуществляли на электрохимической системе Solartron ModuLAB в 3 % растворе NaCl при комнатной температуре. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Рабочая площадь образца составляла 1 см². Запись импедансного спектра осуществляли при значении потенциала свободной коррозии исследуемого электрода, при этом использовали возмущающий сигнал синусоидальной формы со среднеквадратичной амплитудой 10 мВ.

Контактные углы измеряли на установке Krüss DSA100 с использованием уравнения Юнга-Лапласа. Объем капель – 8 мкл.

Результаты и обсуждение

Установлено, что ПЭО-покрытия гидрофильны, со значениями контактного угла $35,9^{\circ} \pm 2,9^{\circ}$. Образец с ГФ-покрытием характеризуется контактным углом $160,1^{\circ} \pm 6,9^{\circ}$, при этом угол скатывания $17,5 \pm 8,8^{\circ}$. Значения контактного угла равны или превышают значения, полученные для гидрофобизированной поверхности стекла – 158° [9] и стали – 160° [11]. Подобные значения указывают на достижение супергидрофобного состояния (поверхность считается супергидрофобной, если угол превышает 150°). Более того, достижение контактным углом значения 98° уже обеспечивает ингибирование коррозии стали вплоть до 97 % [12].

Результаты исследований, проведенных с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии, представлены в форме диаграмм Боде (зависимостей модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла $theta$ от частоты f).

На рисунке 1 представлены импедансные спектры для первой группы образцов с СГФ -слоями, полученными в результате предварительной обработки ПЭО-покрытия этанолом и плазмой. Для сравнения приведены спектры образца без покрытия и исходного ПЭО-покрытия. Из анализа представленных результатов следует, что в условиях контакта с агрессивной средой исследуемые образцы с защитными ГФ-слоями демонстрируют высокие противокоррозионные свойства.

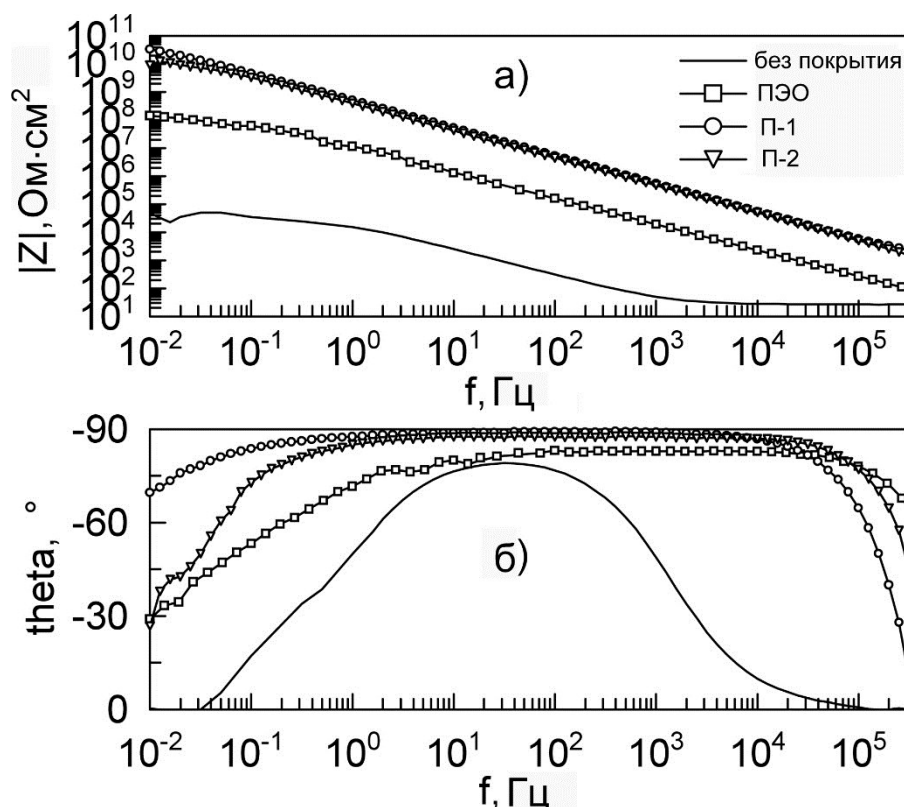


Рис. 1. Диаграммы Боде (зависимости модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла $theta$ (б) от частоты f), полученные в 3% NaCl: 1 – без покрытия; 2 – с ПЭО-покрытием (ПЭО); 3 – с СГФ-покрытием, обработанное этиловым спиртом; 4 – СГФ-покрытием, обработанным УФ-излучением.

Зависимость фазового угла от частоты спектра образца без покрытия содержит одну временную константу на частотах 10^4 – 1 Гц (Рис. 1б), обусловленную присутствием плёнки естественного оксида на поверхности сплава. В спектре образца с ПЭО-покрытием отмечены две временные константы в широком частотном диапазоне от 10^6 до $0,01$ Гц (Рис. 1б). Значения фазового угла $theta$ близки к -90° , что указывает на емкостный характер исследуемой границы раздела. Практика импедансного моделирования и данные о структуре ПЭО-покрытий [1] подтверждают присутствие двух временных констант (двух перегибов на зависимости

фазового угла от частоты), отвечающих за пористую и беспористую части ПЭО-покрытия. Модуль импеданса ПЭО-покрытия равняется $|Z|_{f=0,01} = 1,4 \cdot 10^8$ Ом·см², что характеризует исходное состояние слоя, обладающего высокими защитными свойствами.

Спектр СГФ-покрытий, сформированных на базе ПЭО-слоя, имеют один перегиб на зависимости фазового угла от частоты. Это подтверждает факт проникновения супергидрофобного агента в поры композитного слоя и снижения поверхностной энергии последнего, в результате чего реализуется гетерогенный режим смачивания поверхности и формирование более гомогенной по морфологическому фактору границы раздела ПЭО-покрытие/электролит, по сравнению с ПЭО-слоем. Моделирование импедансных спектров позволило установить, что эквивалентная схема строения границы раздела СГФ-покрытие электролит включает в себя геометрическую ёмкость покрытия в целом, ёмкость воздушной прослойки, заключённой в порах покрытия при реализации гетерогенного режима смачивания и ёмкость барьерного слоя.

Выводы

Таким образом, по результатам проведенных исследований было установлено, что обработка ПЭО-покрытий на АМг3 раствором метокси- {3-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)окси]пропил}-силана в декане, приводит к формированию супергидрофобных покрытий, характеризующихся контактными углами, превышающими 150°.

Слои, формируемые осаждением гидрофобного агента из раствора в декане на ПЭО-покрытия, характеризуются высокой стабильностью и антикоррозионными свойствами. На основании полученных мпедансных данных проведено моделирование структуры сформированных слоёв.

Литература

1. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 / Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. // *Corros. Sci.* 85. 52–59 (2014).
2. Protective Oxide Coatings on Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y, and Mg–Zr–Nd Magnesium-Based Alloys / Sinebryukhov S.L., Sidorova M.V., Egorkin V.S., Nedozorov P.M., Ustinov A.Yu., Volkova E.F., Gnedenkov S.V. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 48(6). 678–687 (2012).
3. Obtaining $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2/Ti$ Compositions by Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium and Investigating Their Properties / Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Ustinov A.Yu., Tyrina L.M., Malyshev I.V., Kuryavyi V.G., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 47(5). 621–628 (2011).
4. Corrosion inhibition using superhydrophobic films / Barkhudarov P. M., Shah P. B., Watkins E. B., Doshi D. A., Brinker C. J., Majewski J. // *Corros. Sci.* 50. 897–902 (2008).
5. Emelyanenko A. M, Boinovich L. B. Application of dynamic thresholding of video images for measuring the interfacial tension of liquids and contact angles. *Instruments and Experimental Techniques.* 2002. Vol. 45. P. 44–49.
6. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on Mg–Mn–Ce magnesium alloy / Gnedenkov S. V., Egorkin V. S., Sinebryukhov S. L., Vyaliy I. E., Pashinin A. S., Emelyanenko A. M., Boinovich L. B. // *Surf. Coat. Technology.* 232. 240–246 (2013).
7. Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition / Ishizaki T., Hieda J., Saito N., Saito N., Takai O. // *Electrochim. Acta.* 55. 7094–7101 (2010).
8. Corrosion resistant performances of alkanolic and phosphonic acids derived self-assembled monolayers on magnesium alloy AZ31 by vapor-phase method / Ishizaki T., Okido M., Masuda Y., Saito N., Sakamoto M. // *Langmuir.* 27. 6009–6017 (2011).
9. Facile fabrication of water repellent coatings from vinyl functionalized SiO_2 spheres / Shang Q. Q., Wang M. Y., Liu H., Gao L. J., Xiao G. M // *J. Coating. Tech. Res.* 10. 465–473 (2013).
10. Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Egorkin V. S., Mashtalyar D. V., Emelyanenko A. M., Boinovich L. B. Electrochemical properties of the superhydrophobic coatings on metals and alloys // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 85(6). 3075–3080 (2014).
11. Surface-initiated polymerization of superhydrophobic polymethylene / Tuberquia J. C., Nizamidin N., Harl R. R., Albert J., Hunter J., Rogers B. R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 132. 5725–5734 (2010).
12. Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection / Zhou C. L., Lu X., Xin Z., Liu J., Zhang Y. F. // *Progr. Org. Coat.* 76. 1178–1183 (2013).

ПЛАЗМОННЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ РЕЗОНАНС ПОГЛОЩЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

© ¹Э.М. Шпилевский, ¹О.Г. Пенязьков, ¹О.С. Филатова, ¹А.Д. Замковец, ²Д. Улам-Оргих, ²П. Тувшинтур, ²С. Мунхцэцэг, ²М. Отгонбатор, ²Т.Отгончимэг, ²Г. Шилагарди

¹Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 20072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П.Бровки, 15, eshpilevsky@rambler.ru

²Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия, ulamorgikh@gmail.com

Аннотация

Показано, что металл-фуллереновые наноструктуры на поверхности полимеров вызывают плазмонное резонансное поглощение, для которого место положения максимума, форма и ширина полосы плазмонного поглощения обусловлены массовой долей компонентов, размером островков, степенью заполнения поверхности подложки, внутренними механическими напряжениями.

Ключевые слова: фуллерены, полимеры, кластеры металлов, плазмонный поверхностный резонанс поглощения, металлофуллереновые комплексы

PLASMONIC SURFACE RESONANCE ABSORPTIONS IN COMPOSITES BASED ON POLYMERS AND METALLOFULLERENE COMPLEXES

¹E. M. Shpilevsky, ¹O.G.Pemyazkov, ¹O.S. Filatova, ¹A.D. Zamkovets, ²D. Ulam-Orgikh, ²P. Tuvshintur, ²S. Munkhtsetseg, ²M. Otgonbaator, ²T.Otgonchemeg, ²G.Shilagardi,

¹A.V. Luikov Institute of Heat and Mass Transfer. NAS of Belarus, 20072, Republic of Belarus, 2g. Minsk, ul. P. Brovka, 15, eshpilevsky@rambler.ru

²National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia, ulamorgikh@gmail.com

Abstract

It is shown that metal-fullerene nanostructures on the surface of polymers cause plasmon resonance absorption, for which the location of the maximum position, the shape and width of the plasmon absorption band are due to the mass fraction of the components, the size of the islands, the degree of filling of the substrate surface, and internal mechanical stresses.

Keywords: fullerenes, polymers, metal clusters, plasmon surface resonance absorption, metallofullerene complexes

В настоящей работе исследованы оптические свойства (в области проявления поверхностного резонанса плазмонного поглощения (ПРПП)) наноструктур золота, меди, фуллеренов C₆₀, Au-C₆₀ и Cu-C₆₀, осажденных на подложки из полистирола (ПС) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Тонкоплёночные структуры получали из совмещенных атомно-молекулярных потоков методом термического испарения и конденсации в вакууме при остаточном давлении воздуха $2 \cdot 10^{-4}$ Па, аналогично работе [1]. Были изготовлены как однокомпонентные (из чистых золота, меди и фуллеренов), так и двухкомпонентные структуры с различным долевым содержанием металла и фуллеренов.

Варьирование соотношением плотностей атомов металла и молекул фуллерена в зоне формирования наноструктур обеспечивалось изменением места расположения подложки относительно испарителей. Эффективная (массовая) толщина структур составляла 2 – 20 нм. Структура поверхностей контролировалась электронным (LEO 1420VP) и атомно-силовым (Nanoscope III) микроскопами. Для записи спектров пропускания использовался спектрофотометр «Cary 500». Типичные структуры поверхностей систем Me - C₆₀ представлены на рис. 1.

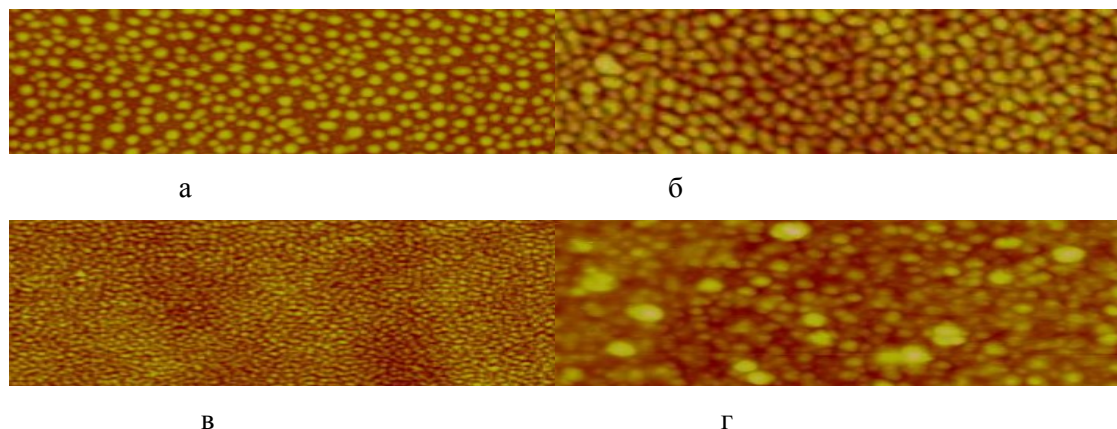


Рис.1 Структура поверхностей для систем Me-C₆₀: а и б – Au-C₆₀ на ПС и ПЭВД, в и г - Cu-C₆₀ на ПС и ПЭВД, соответственно

На оптических спектрах полосы ПРПП исследованных структур наблюдаются лишь при достижении пороговых значений поверхностной плотности металла, которая для золота и меди составляла примерно $1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-2}$. Спектральное положение, форма и интенсивность полос ПРПП для металл-фуллереновых образцов зависят от долевых соотношений компонентов и поверхностной плотности островков (см. рис. 2).

Для наноструктур, содержащих разные металлы с близкими значениями поверхностных плотностей, наблюдаются существенные различия спектрального положения и формы полос ПРПП, что связано с разной степенью влияния на оптические характеристики рассматриваемых металлов межзонного поглощения и различными значениями для них частоты Фрелиха. Спектральное положение максимума полосы резонансного плазмонного поглощения (РПП) для металлических наночастиц определяется условием Фрелиха $\epsilon_0 = -2\epsilon_m$ (где ϵ_0 и ϵ_m – диэлектрические проницаемости металлической частицы и окружающей среды, соответственно) [1, 2].

Для наноструктур Au-C₆₀ и Cu-C₆₀ характерна немонотонность в изменении пропускания в интервале полосы ПРПП. При совместной конденсации металла и фуллеренов в наноструктурах ограничивается длина свободной миграции атомов металла по поверхности подложки, что приводит к увеличению числа островков и уменьшению их размеров по сравнению с наноструктурами чистых металлов, содержащими такое же количество металла. Нельзя исключить также и возможное влияние ряда более тонких факторов, связанных с особенностями взаимного расположения атомов и нанокластеров металла и молекул C₆₀ в процессе конденсации.

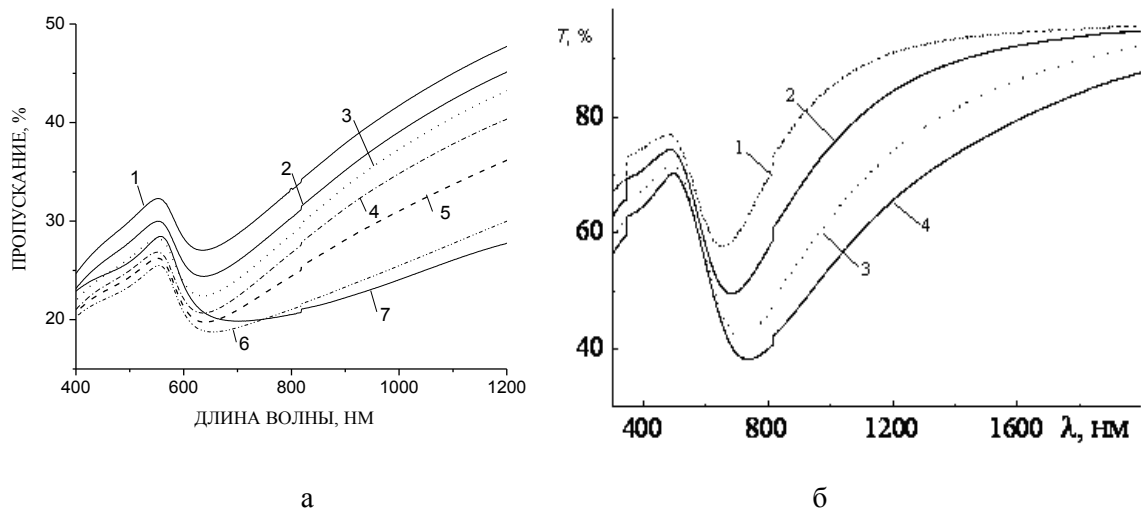


Рис. 2. Спектры пропускания структур $\text{Me} - \text{C}_{60}$ с различной поверхностной плотностью Me и C_{60} : а – $\text{Cu} - \text{C}_{60}$ (Cu : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – $(3,86; 4,50; 5,16; 6,76; 7,26; 7,50; 7,98) \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$; C_{60} : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 - $(6,42; 6,42; 6,20; 5,40; 5,07; 4,23; 4,14) \times 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$; б – $\text{Au} - \text{C}_{60}$: 1, 2, 3, 4 – Au и C_{60} по $(3,38; 3,86; 4,17; 4,50) \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$.

При совместной конденсации металла и фуллеренов важное значение имеет соотношение количества атомов металла, приходящихся на одну молекулу фуллерена в зоне формирования наноструктуры. От этого зависит степень деформации электронных оболочек и распределение напряжений на границах нанофаз. Введение фуллеренов в наноструктуры приводит к коротковолновому сдвигу и изменению формы полосы ПРПП. Наблюдаемое ослабление плазмонного поглощения в металл-фуллереновых наноструктурах связано с отличием от нуля мнимой части диэлектрической проницаемости для фуллерита C_{60} [1, 3].

Увеличение поверхностной плотности металла приводит к уширению полосы ПРПП и ее сдвигу в длинноволновую область (изменение поверхностной плотности от $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ до $4,50 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к смещению максимума ПРПП на $\sim 85 \text{ нм}$). При изменении поверхностной плотности меди от $3,57 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ до $4,46 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ спектральный сдвиг максимума полосы ПРПП составляет $\sim 65 \text{ нм}$. Эти результаты свидетельствуют о высокой чувствительности полос ПРПП к изменению параметров наноструктуры.

Присутствие фуллеренов в наноструктурах приводит к ослаблению коллективных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами. Это проявляется в подавлении концентрационной зависимости пропускания на длине волны максимума полосы ПРПП при увеличении доли заполнения поверхности полимера. На рис.3 представлена такая зависимость для структур $\text{Cu} - \text{C}_{60}$ на полистироле.

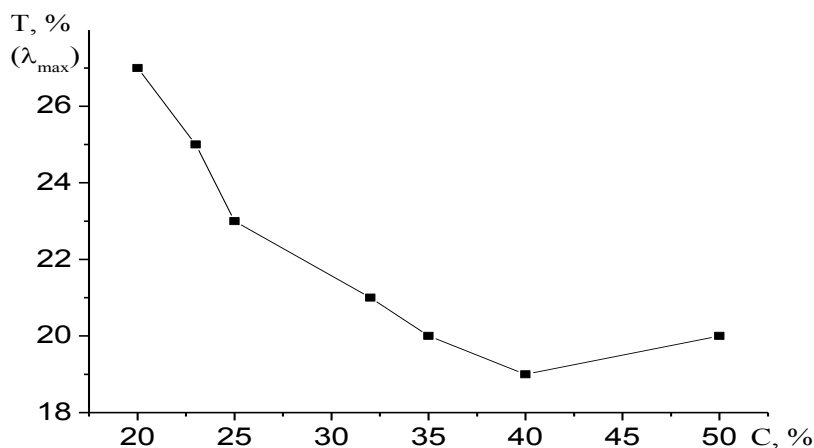


Рис. 3. Зависимость пропускания на длине волны максимума полосы ПРПП от доли заполнения поверхности полистирола комплексами наноструктур Cu-C₆₀.

Установлено, что положение максимума полосы плазмонного резонанса поглощения в спектре зависит от значений поверхностной плотности компонентов наноструктур. На рис.4 представлены такие зависимости для наноструктур Au, Au-C₆₀, Cu, Cu-C₆₀.

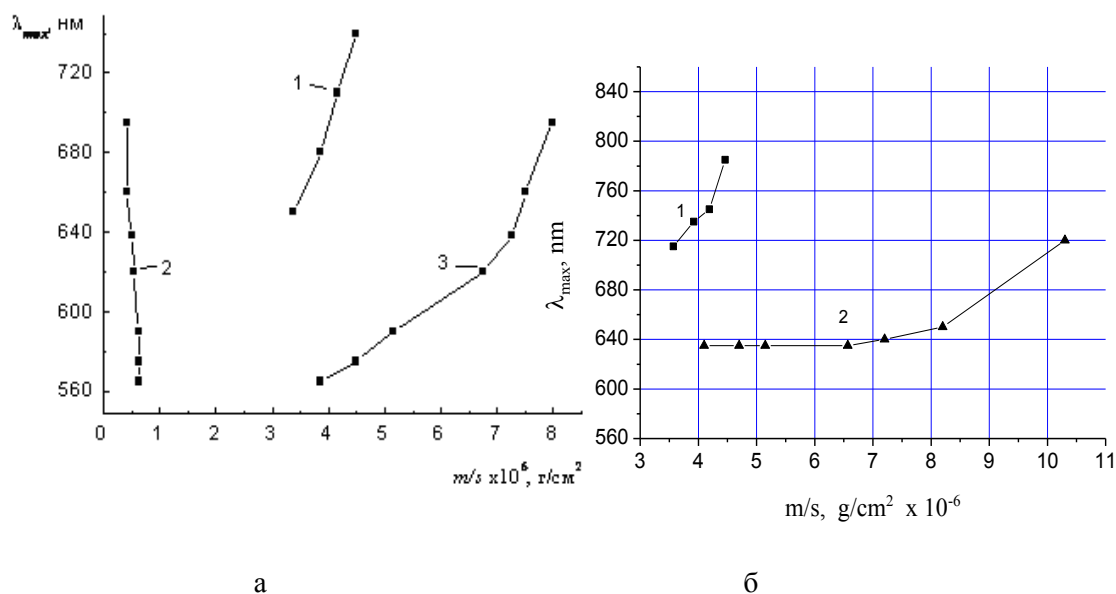


Рис.4. Зависимость положения максимума полосы поверхностного резонанса плазмонного поглощения от значений поверхностной плотности компонентов наноструктур Me-C₆₀:

а – Au-C₆₀: 1 – чистое Au, 2 и 3 – Au-C₆₀; б – Cu-C₆₀: 1 – Cu; 2 – Cu-C₆₀

Таким образом, показано, что металл-фуллереновые наноструктуры на поверхности полимеров вызывают ПРПП, для которого место положения максимума, форма и ширина полосы плазмонного поглощения обусловлены массовой долей компонентов, размером островков, степенью заполнения поверхности подложки, внутренними механическими напряжениями, условиями на границах раздела металл-фуллерит, что открывает широкие возможности для практических

применений. Показано, что присутствие фуллеренов в наноструктуре приводит к ослаблению коллективных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами.

Сочетание свойств фуллеренов и металлических наночастиц в единой структуре может расширить возможности медико-биологических приложений, оказаться полезным при создании оптоэлектронных устройств нового поколения, работающих в сверхкоротких (пико- и фемтосекундных) временных диапазонах.

Работа выполнена в рамках международного сотрудничества между Институтом тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси и Национальным университетом Монголии (код проекта T19MH-003).

Литература:

Шилевский Э.М., Замковец А.Д. Плазмонный резонанс в наноструктурах золото-фуллерен. Оптический журнал. 2008, №5. С. 18-21. Shilevsky E.M., Zamkovets A.D. Plasmon resonance in gold-fullerene nanostructures. Optical journal. 2008, №5. Pp. 18-21.

Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660с

Ponyavina A.N., Tselesh E.E., Zamkovets A.D. Optical properties of densely packed plasmonic nanocomposites // Physics and Chemistry of Solid State. – 2013. – Vol. 14, no. 4. - P. 756-759.

Особенности структуры и морфологии наногидроксиапатита при его сокристаллизационном или сорбционном связывании с медицинскими радионуклидами

© **А.В. Северин^{1а}, Е.С. Шаламова^{1б}, М.А. Орлова^{1с}, А.В. Гопин^{1д}, А.Н. Васильев^{2е}**

¹ - Химический факультет МГУ имени Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1

² – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерных исследований РАН, 108840, Россия, г. Троицк
e-mail: severin@radio.chem.msu.ru

В работе предложен подход к разработке современного дизайна радиофармпрепаратов (РФП) диагностического и терапевтического назначения при использовании в качестве основного транспортера наногидроксиапатита (ГАП) и его иерархических текстур. Выявлены особенности сокристаллизационного и сорбционного способов связывания ГАП с медицинскими радионуклидами (Zn, Cu, Ra, Bi, Pb, Ac).

Показано влияние текстуры ГАП на сорбционное взаимодействие ряда выбранных катионов: радия, цинка, меди и свинца. Продемонстрировано изменение его структуры и морфологии в ходе сорбции и/или сокристаллизации, в процессе которой допирующий агент вводился непосредственно в синтез ГАП. Наиболее наглядны такие изменения наблюдаются при взаимодействии ГАП с цинком, медью и свинцом. Данные закономерности позволят в дальнейшем при создании РФП оптимизировать время процесса связывания, морфологическую или текстурную форму ГАП, активность вводимого радионуклида.

Ключевые слова: гидроксиапатит, радиофармпрепарат, активность, радионуклид, сорбция, сокристаллизация, иерархическая текстура.

PECULIARITIES OF THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF NANOHYDROXYAPATITE DURING ITS COCRYSTALLIZATION OR SORPTION BINDING WITH MEDICAL RADIONUCLIDES

A.V. Severin^{1а}, E.S. Shalamova^{1б}, M.A. Orlova^{1с}, A.V.Gopin^{1д}, A.N. Vasiliev^{2е}

¹ – Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia

² – Institute for Nuclear Research Russian Academy of Sciences, Troizk, 108840, Russia
e-mail: severin@radio.chem.msu.ru

The paper proposes an approach to the development of modern design of radiopharmaceuticals (RPC) for diagnostic and therapeutic purposes when using nanohydroxyapatite (HAP) and its hierarchical textures as the main transporter. The features of cocrystallization and sorption methods of binding of HAP with medical radionuclides (Zn, Cu, Ra, Bi, Pb, Ac) are revealed.

The influence of the HAP texture on the sorption interaction of a number of selected cations: radium, zinc, copper, and lead is shown. A change in HAP structure and morphology during sorption and/or cocrystallization was demonstrated. Under cocrystallization the doping agent was introduced directly into the synthesis of HAP. The most obvious such changes are observed in the interaction of HAP with zinc, copper and lead. These patterns will further in the creation of

radiopharmaceuticals to optimize the time of the binding process, the morphological or textural form of the HAP, and the activity of the injected radionuclide.

Keywords: *hydroxyapatite, radiopharmaceutical, activity, radionuclide, sorption, cocrystallization, hierarchical texture.*

Современное бурное развитие ядерной медицины невозможно представить без создания нового поколения радиофармпрепаратов (РФП). В нашей работе сделана попытка создать новый дизайн РФП, в котором роль транспортера медицинских радионуклидов к очагу поражения предоставлена наногидроксиапатиту (ГАП) – основному компоненту костной ткани, обладающего полной совместимостью с человеческим организмом и биологической активностью. Данный носитель уже исследовали в качестве потенциального носителя радионуклидов ^{223}Ra , ^{177}Lu , ^{188}Re и др. [1-3]. В наносостоянии и в виде иерархических текстур ГАП в представленной работе выступает в подобной роли для диагностических и/или терапевтических радионуклидов: $^{69\text{m}}\text{Zn}$, $^{64,67}\text{Cu}$, ^{225}Ac , ^{223}Ra , ^{213}Bi и ^{211}Pb . Мы исследовали 2 основных способа связывания целевых радионуклидов с ГАП – сорбционный и сокристаллизационный, когда катион вводится непосредственно в синтез самого ГАП. При сорбционном способе мы можем варьировать время протекания процесса, использовать ГАП с различной морфологией и текстурой. В случае сокристаллизационной методики мы можем изменять точку ввода катиона (разные стадии синтеза ГАП). На результат также могут влиять концентрации (активности) вводимых катионов, температура, гидродинамические условия протекания процессов. Два последних параметра в данном исследовании были зафиксированы. При проведении эксперимента необходимо было также учитывать, что ^{223}Ra и ^{225}Ac использовали как радионуклиды без носителя, а в случае Zn, Cu, Bi и Pb - использовали нерадиоактивные аналоги. Гидроксиапатит для исследования синтезировали по традиционной методике, описанной в работах [4, 5], а также получали методом ферментативного гидролиза (фГАП) глицерофосфата кальция с помощью щелочной фосфатазы [6].

Сорбционное и сокристаллизационное связывание радия (II) и актиния (III) с ГАП закономерно не приводит к изменению его структуры и морфологии, поскольку в эксперименте участвует чрезвычайно малое количество радионуклида (на уровне 10^{-11} – 10^{-12} моль). В то же время особенности текстуры используемого сорбента может существенно влиять на кинетику сорбции радия [1], в отличие от актиния, кинетика сорбции которого оказалась не столь чувствительной к данному параметру. Данный факт может быть объяснен различием в механизме сорбции – радий сорбируется преимущественно по ионообменному, а актиний – по координационному механизму.

Для сорбции ионов цинка (II) и меди (II) характерен смешанный механизм сорбции. Катионы способны замещать подвижные ионы кальция и координироваться на поверхности твердой фазы через фосфатную группу ГАП. При этом заметных изменений в структуре и морфологии сорбента замечено не было. Сложная многоуровневая текстура фГАП затормозила кинетику сорбции, однако развитая поверхность (~ 150-200 м²/г) позволяет связывать большее количество катиона даже по сравнению с суспензией нанокристаллического ГАП, существенная часть активной поверхности которого неактивна за счет агрегации.

При введении цинка и меди в синтез ГАП мы наблюдали изменение морфологии наночастиц, в некоторых случаях зафиксировано торможение процесса кристаллизации ГАП (аморфизация), кроме того в обоих случаях мы наблюдали встраивание катионов в кристаллическую структуру сорбентов с заменой ионов кальция на вводимый катион. Особенно данный процесс заметен при высокотемпературной обработке экспериментальных образцов. Методами просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР), энерго-дисперсионного анализа и технологии картирования поверхности кристаллов по основным элементам доказано равномерное распределение ионов цинка по поверхности ГАП и отсутствие образования им собственной фазы [7]. Схожие свойства проявляют и ионы меди [8].

При взаимодействии с ГАП ионов Вi (III) начинает сказываться особенности поведения ионов висмута в водных растворах. В виде растворимых солей он существует только при кислых pH растворов. В результате, как при сорбционном, так и при сокристаллизационном способе связывания висмута и гидроксиапатита наиболее вероятным процессом является щелочной гидролиз солей висмута и образования им собственной фазы (скорее всего гидролизованного фосфата). В результате, чтобы связать данный катион с поверхностью нанокристаллов необходимо использовать какой-либо промежуточный комплекс висмута, устойчивый при нейтральных pH или подвергать композиты высокотемпературной обработке для внедрения Вi в кристаллическую структуру ГАП. Возможно, что при использовании ²¹³Вi без носителя данных проблем можно будет избежать за счет чрезвычайно малого количества висмута, при котором произведение растворимости его гидратных форм не будет превышено и образование собственной фазы будет отсутствовать.

Достаточно сложным оказался процесс сорбционного взаимодействия ионов Рb (II) с ГАП. Оказалось, что кинетика сорбции протекает через несколько последовательных механизмов, при которых ионы свинца могут как координироваться с фосфатными группами ГАП, обмениваться с подвижными ионами кальция и в итоге формировать на поверхности нанокристаллов кластеры смешанной фазы – гидроксипироморфита $Pb_xCa_{(1-x)}_5(PO_4)_3(OH)$.

На образование такого соединения указывают как литературные данные [9], так и кинетика изменения рН раствора в ходе сорбции свинца, а также данные РФА (рис. 1) и ПЭМ-ВР. На микрофотографиях видны точечные новообразования на поверхности кристаллов ГАП, которые содержат свинец, что видно из спектров рентгено-дисперсионный анализа и данных картирования по элементам. В результате система приходит к псевдоравновесию спустя 5 часов для стандартного ГАП и спустя 5 суток – в случае использования фГАП. При этом количество свинца, перешедшего в твердую фазу при использовании фГАП может быть в несколько раз больше, чем при использовании стандартного ГАП.

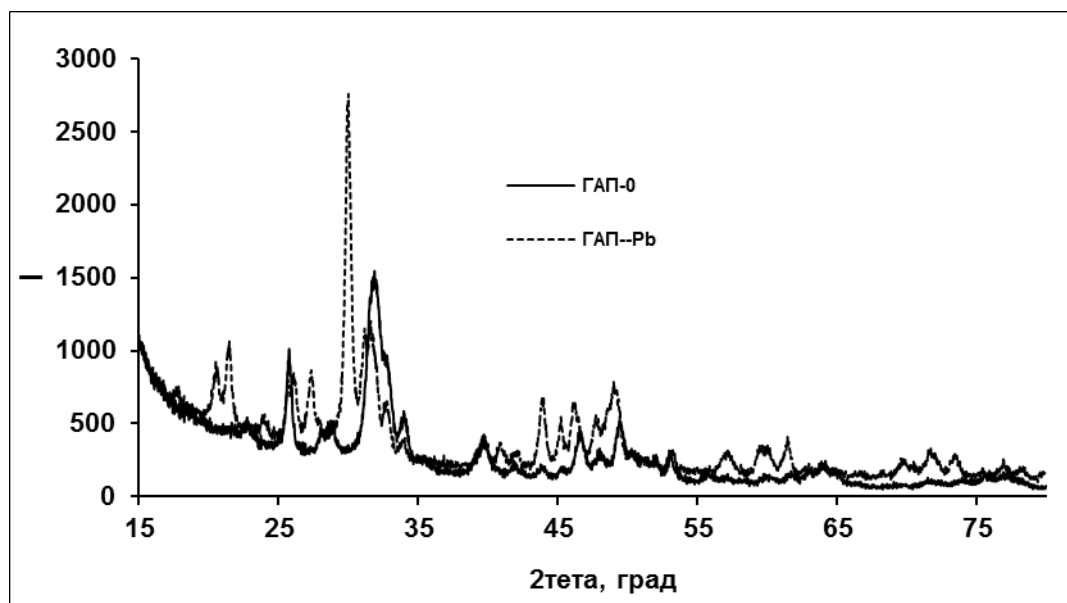


Рис. 1. Дифрактограммы образцов чистого ГАП (ГАП-0) и ГАП после сорбции свинца (ГАП-Pb)

Введение свинца непосредственно в синтез ГАП в нашем случае не привело к заметному изменению структуры гидроксиапатита. Мы наблюдали лишь некоторое уширение основных линий ГАП. Морфология образующихся частиц изменяется только в случае ввода ионов свинца на самом начальном этапе формирования ГАП, однако данный факт может быть связан с подкислением системы, а не с влиянием допирующего иона.

Таким образом наши исследования показали, что при создании связанных комплексов ГАП с возможными медицинскими радионуклидами необходимо учитывать не только радиохимические параметры радионуклидов (в данном случае самый важный – период полураспада), которые напрямую будут влиять на ограничение времени протекания процесса связывания, но также и на химические свойства вводимых элементов, наличие или отсутствие носителя радионуклида, а также свойства самого нанодисперсного ГАП или его текстурных форм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00432.

Литература

1. Vasiliev A.N., Severin A.V., Lapshina E.V., et al. Hydroxyapatite particles as carriers for ^{223}Ra // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 311. N. 2. P. 1503–1509.
2. Das T., Chakraborty S., Unni P.R., et al. ^{177}Lu -labeled cyclic polyaminophosphonates as potential agents for bone pain palliation // *Appl. Radiat. Isot.* 2002. V. 57. N. 2. P. 177-184.
3. Kothari K., Suresh S., Sarma H.D., Meera V., Pillai M.R. ^{188}Re -labeled hydroxyapatite particles for radiation synovectomy // *Appl. Radiat. Isot.* 2003. V. 58. N. 4. P. 463-468.
4. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В. и др. Двумерно-кристаллический гидроксиапатит // *ДАН.* 2000. Т. 373. № 3. С. 355-358.
5. Северин А.В., Панкратов Д.А. Синтез наногидроксиапатита в присутствии ионов железа (III) // *Ж. неорг. хим.*, 2016. Т. 61. № 3. С. 1-9.
6. Орлова М.А., Николаев А.Л., Трофимова Т.П., Орлов А.П., Северин А.В., Калмыков С.Н. Наночастицы на основе гидроксиапатита и порфирифуллерена для диагностического и терапевтического применения парамагнитных ионов и радионуклидов // *Вестник РГМУ.* 2018. № 6. С. 94-102.
7. Severin A.V., Orlova M.A., Shalamova E.S., et al. Sorption and cytotoxicity of zinc on hydroxyapatite // *Russian Chemical Bulletin.* 2017. V. 66. N 1. P. 10–16.
8. Orlova M.A., Nikolaev A.L., Trofimova T.P., et al. Specific properties of hydroxyapatite as a potential transporter of copper ions and its complexes // *Russian Chemical Bulletin.* 2019. V. 68. N 5. P. 1102–1108.
9. Mavropoulos E., Malta Rossi A., Costa A. Studies of the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite // *Environ. Sol. Technol.* 2002. V. 36. P. 1625-1629.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НОВОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРЕУГОЛЬНЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ СЕРЕБРА

© А.А. Фурлетов¹, В.В. Апяри¹, А.В. Гаршев^{1,2}, П.А. Волков³,
С.Г. Дмитриенко¹, Ю.А. Золотов^{1,4}

¹ - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/3, e-mail: aleksei_furletov@mail.ru

² - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/73

³ - Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский вал, 3

⁴ - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31

Аннотация

Изучена возможность применения нового нанокompозитного материала на основе пенополиуретана и треугольных нанопластинок серебра в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Синтезированы треугольные нанопластины серебра, стабилизированные цитратом натрия и поли(N-винил-2-пирролидоном). Показано, что они легко сорбируются пенополиуретаном из водного раствора, что положено в основу способа получения нового нанокompозитного материала. Изучены возможности его применения для определения ртути(II), пероксидов и тиосоединений с использованием спектроскопии диффузного отражения. Наблюдаемые спектральные изменения при контакте нанокompозита с растворами этих соединений могут быть положены в основу способов их определения на уровне ~ 10 – 100 нМ. Предложенные подходы применены для анализа реальных объектов.

Ключевые слова: нанокompозитные материалы, пенополиуретан, пероксиды, поверхностный плазмонный резонанс, ртуть(II), спектроскопия диффузного отражения, тиосоединения, треугольные нанопластины серебра.

ANALYTICAL CAPABILITIES OF A NEW NANOCOMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYURETHANE FOAM MODIFIED WITH SILVER TRIANGULAR NANOPATES

A.A. Furletov¹, V.V. Apyari¹, A.V. Garshev^{1,2}, P.A. Volkov³, S.G. Dmitrienko¹,
Yu.A. Zolotov^{1,4}

¹ - Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow 119991, Russia, e-mail: aleksei_furletov@mail.ru

² - Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/73, Moscow 119991, Russia

³ - Scientific-Research Institute of Chemical Reagents and Special Purity Chemicals of National Research Center «Kurchatov Institute», Bogorodsky Val, 3, Moscow 107076, Russia

⁴ - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky av., 31, Moscow 119991, Russia

Abstract

The possibility of using a new nanocomposite material based on polyurethane foam modified with silver triangular nanoplates in optical molecular absorption spectroscopy has been studied.

Silver triangular nanoplates stabilized with sodium citrate and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) are synthesized. It is shown that they can be easily absorbed from an aqueous solution on polyurethane foam. The method for obtaining a new nanocomposite material is proposed. Possibilities of its application for the determination of mercury(II), peroxides and thiols using diffuse reflectance spectroscopy are studied. Spectral changes of nanocomposite material that occur during its contact with the above-mentioned compounds can be used for their determination at a level of ~ 10–100 nM. The proposed approaches have been applied to the analysis of real samples.

Keywords: *nanocomposite materials, polyurethane foam, peroxides, surface plasmon resonance, mercury(II), diffuse reflectance spectroscopy, thiols, silver triangular nanoplates.*

Наночастицы благородных металлов, в частности наночастицы серебра, находят все более широкое применение в химическом анализе для усиления аналитического сигнала в спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии, при разработке электрохимических, пьезокварцевых и оптических сенсоров. Оптические свойства наночастиц серебра обусловлены эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и сильной ее зависимости от формы, размера и степени агрегации наночастиц.

Большое число работ посвящено исследованию и применению в химическом анализе изотропных (сферических или псевдосферических) наночастиц серебра и материалов на их основе. Между тем особенности несферических наночастиц, в частности треугольных нанопластинок (ТНП) серебра, связанные с их морфологией, могли бы сыграть важную роль при разработке новых материалов для целей химического анализа.

В настоящей работе осуществлен синтез ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поли(*N*-винил-2-пирролидоном). Полученные наночастицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, динамического рассеяния света и

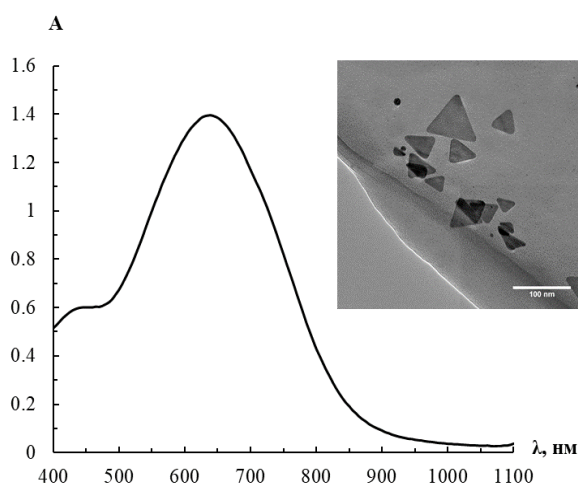


Рис. 5. Спектр поглощения треугольных нанопластинок серебра в водном растворе и их микрофотография.

спектрофотометрии. Установлено, что синтезированные ТНП серебра характеризуются средней длиной ребра (52 ± 4) нм, электрокинетическим потенциалом $-(27 \pm 4)$ мВ и интенсивной полосой поверхностного плазмонного резонанса в области 620 – 700 нм (рис. 1).

Предложен простой сорбционный способ получения нанокompозитного материала на основе треугольных нанопластинок серебра и пенополиуретана (ППУ), основанный на извлечении ТНП серебра из водного раствора пенополиуретаном в статическом режиме. Получаемые нанокompозиты обладают синей окраской, обусловленной явлением ППР ТНП серебра на поверхности полимера. Спектры диффузного отражения ТНП серебра на ППУ и микрофотография нанокompозита

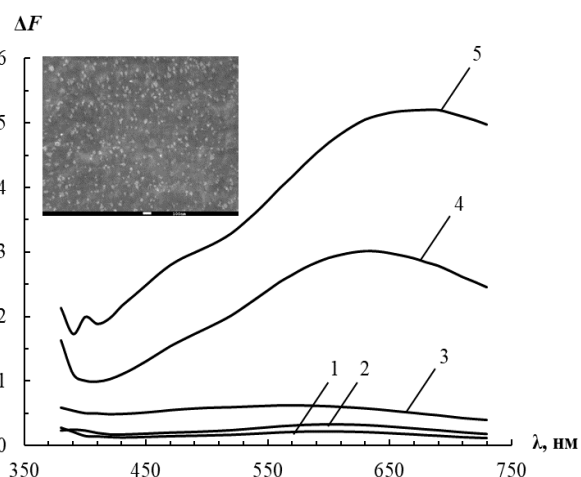


Рис. 2. Спектры диффузного отражения треугольных нанопластинок серебра на пенополиуретане и их микрофотография. Значения удельной адсорбции a , мкмоль/г: 4.6 (1), 9.7 (2), 14.2 (3), 17.0 (4), 18.3 (5).

представлены на рис. 2. Видно, что ТНП серебра расположены на поверхности полимерных мембран. Степень их агрегации невелика, и частицы преимущественно отделены друг от друга. Кроме того, видно, что ТНП серебра на поверхности ППУ сохраняют способность к ППР, поэтому нанокompозитный материал может представлять интерес для химического анализа.

Возможности использования нанокompозита в качестве твердофазного аналитического реагента изучали по двум направлениям, основанным на окислении наночастиц и на их агрегации. В первом случае определяемыми веществами являлись ртуть(II) и пероксиды, во втором — тиосоединения.

Установлено, что окисление ТНП серебра на поверхности ППУ под действием ртути(II) и пероксидов сопровождается уменьшением интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц. Можно

предположить, что механизм окисления ТНП серебра ртутью(II) включает стадию образования на поверхности наночастиц амальгамы серебра. В случае взаимодействия ТНП серебра с молекулами пероксидов, вероятно, происходит хемосорбция последних на поверхности наночастиц. Атомы серебра, связанные с поверхностной гидроксильной группой или мостиковым атомом кислорода, не проявляют эффекта ППР, что приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения.

Агрегация ТНП серебра на ППУ под действием тиосоединений сопровождается уменьшением интенсивности полосы ППР наночастиц и появлением полосы поглощения агрегатов в длинноволновой области спектра. Вероятный механизм агрегации треугольных нанопластинок серебра включает хемосорбцию аналита по тиольной группе на поверхности наночастиц и последующую их агрегацию за счет образования межмолекулярных связей.

Наблюдаемые спектральные изменения, линейно связанные с концентрацией аналитов в растворе, положены в основу способов их определения. Все предложенные способы определения соединений характеризуются достаточно хорошими чувствительностью (пределы обнаружения составляют 10 – 100 нМ, диапазоны определяемых содержаний составляют около порядка величины), селективностью и экспрессностью. Относительное стандартное отклонение результатов определений не превышает 0.08. Другими достоинствами нанокompозитного материала являются удобство в работе, а также возможность использования для регистрации аналитического сигнала дешевого и компактного мини-спектрофотометра – калибратора монитора.

Предложенные подходы применены для анализа реальных объектов — вод различного типа, лекарственных препаратов, продукции пищевой и косметической промышленности. В табл. 1 приведены результаты определения некоторых соединений в реальных объектах с помощью ТНП серебра на ППУ. Хорошее соответствие полученных результатов данным, заявленным производителями, и данным, полученным независимыми методами, свидетельствует о правильности разработанных методик.

Таблица 1. Результаты определения некоторых соединений в реальных объектах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Определяемое соединение	Объект анализа, содержание активного вещества по паспорту	Содержание определяемого соединения	
		Найденное по реакции с ТНП серебра на ППУ	Найденное независимым методом
Ртуть(II)	Модельные растворы, приготовленные на основе водопроводной воды с добавкой 0.50 мг/л нитрата ртути(II)	(0.5 ± 0.1) мг/л	—
Пероксид водорода	«Estel De Luxe» (оксигент для волос, 9 масс. %)	(9 ± 1) масс. %	(9.3 ± 0.6) масс. %*
Цистеин	«NAC Complex» (биологически активная добавка к пище, 220 мг/табл.)	(220 ± 40) мг/табл.	(211 ± 9) мг/табл.**

* перманганатометрическое титрование с визуальным фиксированием КТТ

** ОФ ВЭЖХ с амперометрическим детектированием ($E = 1.2$ В)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-73-10001). Отдельные исследования выполнены с использованием оборудования, приобретенного из средств Программы развития Московского университета.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ YAG:Ce

© Д.Е. Кузнецова^{1,2}, Г.А. Досовицкий^{1,2}, П.А. Волков^{1,2}, П.В. Карпюк^{1,2},
А.Л. Михлин¹, А.Е. Досовицкий⁴, М.В. Коржик^{2,3}

¹ - НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Площадь акад. Курчатова 1,
daria_kuznecova@inbox.ru

² - НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, г. Москва, Богородский Вал 3

³ - Институт ядерных проблем БГУ, г. Минск

⁴ - ЗАО «НеоХим», г. Москва

Аннотация

В данной работе исследуется влияние промывки на свойства порошков алюмоиттриевого граната, получаемых методом соосаждения из растворов нитратов с использованием водного раствора аммиака и гидрокарбоната аммония. Проведены исследования влияния остаточного солевого фона на микроструктуру и люминесцентные свойства порошков, подобран метод контроля эффективности промывки.

Ключевые слова: алюмоиттриевый гранат, соосаждение, микроструктура, порошок, фотолюминесценция, YAG:Ce

D.E. Kuznetsova^{1,2}, G.A. Dosovitskiy^{1,2}, P.A. Volkov^{1,2}, A.L.Mihlin¹, A.E. Dosovitskiy⁴, M. Korjik^{2,3}

¹ - National research center “Kurchatov institute”, 123098 Moscow, Ploschad akad. Kurchatova, Russia; daria_kuznecova@inbox.ru

² - Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances IREA National research center “Kurchatov institute”, 107076 Moscow, Bogorodskiy val str. 3, Russia

³ - Institute for Nuclear Problems, Minsk, Belarus

⁴ - NeoChem, 117647 Moscow, Profsoyuznaya str. 115-2-331, Russia

Abstract

This work studies the effect of washing on the properties of yttrium-aluminum garnet powders obtained by coprecipitation from nitrate solutions using aqueous ammonia and ammonium bicarbonate. Studies of the effect of residual salt background on microstructure and luminescent properties of the powders were carried out, and a method for monitoring the effectiveness of washing was proposed.

Keywords: yttrium-aluminum garnet, coprecipitation, microstructure, powder, photoluminescence, YAG:Ce.

Введение

Алюмоиттриевый гранат, легированный Ce^{3+} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) является хорошо известным люминесцентным материалом, применяемым в различных областях. Порошки YAG:Ce, состоящие из плотных прозрачных частиц, являются люминофорами, используемыми в источниках освещения белого света на основе СИД [1,2], а также обладают радиолюминесценцией под действием альфа, бета и гамма излучений и могут служить модельными образцами для более сложных оксидных систем.

Метод совместного осаждения [3-5] в сравнении с распространенными в лабораторной практике способами получения нанопорошков, таких как золь-

гель синтез [6-8] или пиролиз аэрозолей [9,10] является подходящим с точки зрения возможности масштабирования и технологичности производства, а также позволяет получать порошки с контролируемым размером частиц и требуемыми характеристиками микроструктуры и люминесценции. При получении порошков сложных оксидов методом совместного осаждения существует множество параметров процесса осаждения, от которых могут зависеть характеристики получаемых порошков [11,12]. Основными характеристиками порошка являются размер и форма первичных частиц (кристаллиты), размер, форма и прочность вторичных частиц (агрегаты, агломераты), наличие примесей, однородность химического и фазового составов [13]. Однородность и плотность керамики, получаемой из порошков, в свою очередь, зависит не только от размеров первичных частиц, но и в значительной степени от размера агломератов в порошке [14-16].

Эксперимент

Для получения алюмоиттриевого граната, легированного церием, использовали метод совместного осаждения из азотнокислых растворов Y^{3+} , Al^{3+} , Ce^{3+} . Исходными реагентами являлись оксиды чистоты «4N5», которые растворяли в азотной кислоте квалификации «ос.ч.». Полученный азотнокислый раствор с требуемым соотношением катионов приливали при перемешивании к водному раствору аммиака или гидрокарбоната аммония. Полученный осадок отфильтровывали и промывали различными способами, варьируя промывные жидкости и количество циклов промывки. В основной части экспериментов проводили промывку водой на фильтре, объем одного цикла промывки составлял 12 мл воды на 1 г осадка, при толщине слоя около 1 см. При использовании NH_4HCO_3 в качестве осадителя вводили дополнительную стадию промывки изопропиловым спиртом из расчета 10 мл на 1 г осадка.

В первую очередь, исследовали влияние числа циклов промывки, эффективность промывки осадка характеризовали по измерению солевого фона нитрата аммония в осадке. Маточный и промывные растворы исследовали

методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на наличие вымываемых компонентов.

Было опробовано несколько способов контроля солевого фона (содержания NO_3^- иона) в промытом осадке: качественное определение содержания нитрат-ионов по реакции с дифениламином (ДФА, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$) [17], ионометрия и кондуктометрический метод (с использованием кондуктометра Мультитест КСЛ-101), который продемонстрировал наиболее стабильные результаты. Для определения концентрации нитрата аммония по величине электропроводности была построена калибровочная зависимость на водных растворах NH_4NO_3 известной концентрации. В интервале концентраций 0,01-10 г/л наблюдалась линейная зависимость проводимости от содержания нитрата аммония. Для измерения отбирали 10 г влажного осадка, который размешивали в 100 мл воды и после отстаивания проводили измерения. Метод кондуктометрии позволяет контролировать солевой фон с пределом обнаружения 0,01-0,02 масс. % NH_4NO_3 в осадке.

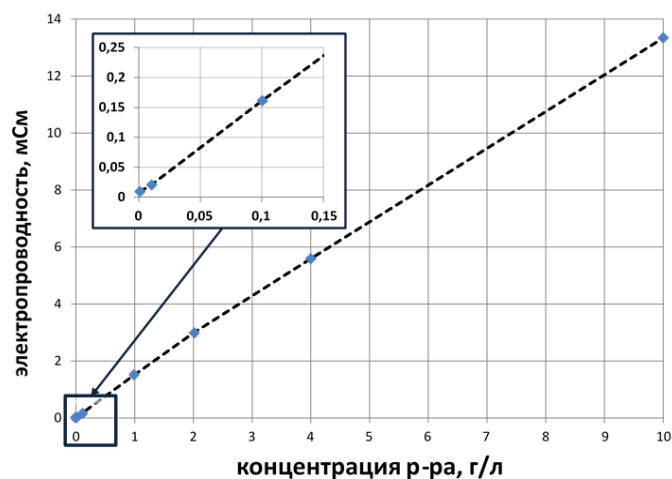


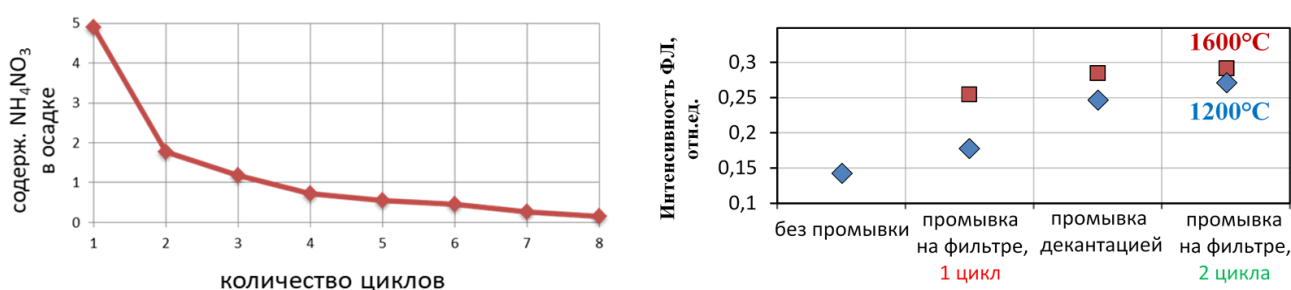
Рис. 1. Калибровочная зависимость содержания нитрат-иона в водном растворе, построена на растворах NH_4NO_3 известной концентрации

Кроме промывки на фильтре в отдельных экспериментах использовали промывку декантацией (с перемешиванием при помощи мешалки или лабораторного блендера) и промывку различными органическими растворителями (гексан, керосин). Все получаемые осадки были исследованы методом электронной микроскопии (прибор «JSM 7100 F», Jeol). Затем осадки

подвергали термообработке при 1200-1600 °С (осадки, полученные осаждением в аммиак) и 900 °С (осадки, полученные осаждением в гидрокарбонат аммония). Для полученных первым способом порошков измеряли спектры фотолюминесценции (спектрофлуориметр ФЛЮОРАТ-02-Панорама, Люмэкс). Из полученных вторым способом порошков прессовали таблетки, спекали при 1600 °С в воздушной атмосфере и исследовали их микроструктуру.

Результаты и обсуждение

При получении порошков методом совместного осаждения в осадке остается остаточный нитрат аммония, присутствие которого приводит к образованию жестких агломератов в процессе термообработки порошка. Измерения удельной электропроводности показали, что наиболее значительно солевой фон снижается уже после первого цикла промывки (более, чем в 2 раза), при последующих наблюдается его снижение близкое к линейному. Суммарное количество каждого из элементов, перешедших маточный и промывочные растворы за 8 циклов промывки, не превысило 0,2 % относительно его содержания в продукте.



Рисунок². Зависимость содержания нитрата аммония в осадке от количества циклов промывки осадка на фильтре и интенсивности люминесценции от эффективности промывки осадка

Было установлено, что для осадков, полученных осаждением с использованием аммиака, двукратная промывка на фильтре позволяет получить порошки, обладающие высокой интенсивностью фотолюминесценции; увеличение циклов промывки не дает дополнительного результата. Меньшее количество циклов промывки приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции получаемого порошка (Рис. 3). Повышение температуры

термообработки снижает эффект недостатка промывки, что, вероятно, связано с изменением микроструктуры порошка [12].

Микроструктура порошков алюмоиттриевого граната, полученных осаждением в аммиак, существенно не изменялась в зависимости от способа и кратности промывки (Рис. 4). Образцы керамики, полученные из непромытого порошка, имели сильную деформацию и неоднородную поверхность после спекания, обладали высокой пористостью. Из всех порошков, промытых 2 и более циклов, была получена плотно спеченная керамика с небольшим количеством пор, размером зерна 2-5 мкм и плотностью 98-99 % от теоретической.

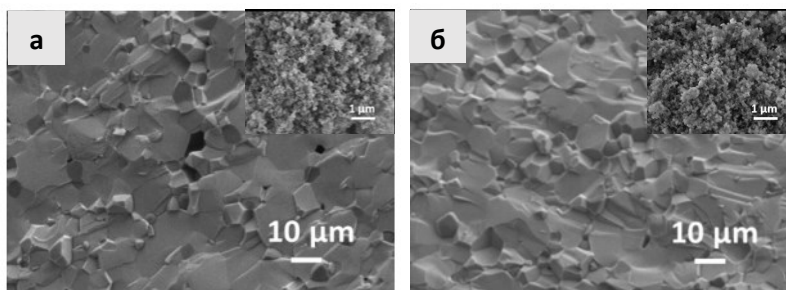


Рисунок 3. Изображения сканирующей электронной микроскопии порошков и сколов образцов керамики $Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$, различающихся промывкой осадка: а) 2 цикла; б) 8 циклов

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о наибольшей эффективности первых двух промывок осадка на фильтре для алюмоиттриевого граната. Для надежного контроля качества промывки следует использовать комбинацию описанных методов: кондуктометрический метод, анализ промывных вод на наличие вымываемых компонентов методом масс-спектрометрии, исследование микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии. Интенсивность фотолюминесценции порошков зависит от качества промывки осадка и может существенно снижаться при высоком содержании остаточного нитрата аммония во влажном осадке.

Литература

1. P. Schotter, R. Schmidt, J. Schneider, Applied Physics A: Materials., 1997, A 64(4), p. 417-418.

2. D. Chen, Y. Chen, Transparent $Ce^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ glass ceramic for organic-resinfree white-light-emitting diodes, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15325e15329
3. Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K., Fujimoto Y. Transparent $Ce^{3+}:GdYAG$ ceramic phosphors for white LED // *Proc. of SPIE Vol. 7934*. 2011. 793404-1.
4. Li J.G., Ikegami T., Lee J.H., Mori T., Yajima Y. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant // *J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 20*. 2000. P. 2395-2405.
5. Su J., Zhang Q.L., Gu C.J., et al. Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) nanopowder by co-precipitation method // *Mater. Res. Bull.*, Vol. 40. 2005. P. 1279–1285.
6. Raukas M., Kelso J., Zheng Y., Bergenek K., Eisert D., Linkov A., Jermann F. Ceramic Phosphors for Light Conversion in LEDs *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. Vol. 2. Issue 2. P. R3168 – R3176.
7. Veith M., Mathur S., Kareiva A., Jilavi M., Zimmera M., Huch V. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods // *J. Mater. Chem.* vol.9. 1999. P. 3069-3079.
8. Jia P. Y. et al. Pechini sol-gel deposition and luminescence properties of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Eu^{3+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}; 0 \leq x \leq 5$) thin films // *Thin Solid Films.* – 2005. – Т. 483. – №. 1-2. – С. 122-129.
9. Butkute S., Zabaliute A., Skaudzius R., Vitta P., Beganskiene A., Zukauskas A., Kareiva A. Sol-gel synthesis, characterization and study of substitution effects in different gallium containing garnets // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Vol. 76. 2015. P. 81 – 89
10. Kakade M.B. Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate — urea solution combustion reactions — a comparative study / M.B. Kakade, S. Ramanathan, P.V. Ravindran // *J. Alloys Comp.* – 2003. – Vol. 350. – P. 123–129.
11. Kang Y.C., Lenggoro I.W., Park S.B., Okuyama K. YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *Mater. Res. Bull.* vol.35. 2000. P. 789-798.
12. D.E. Kuznetsova, G.A. Dosovitskiy, A.E. Dosovitskiy Transparency and microstructure of YAG:Ce phosphor particles // *Optical Materials.* Volume 66. April 2017. Pages 547–551
13. Г.А. Досовицкий, Д.Е. Кузнецова, П.А. Волков, К.С. Напольский, И.В. Росляков, Ю.А. Великодный, С.Н. Мудрецова, К.Б. Богатов, А.Л. Михлин, А.Е. Досовицкий Наноструктурированный порошок $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, полученный соосаждением // *Наукоемкие технологии.* 2013. №3. С. 48-52
14. Huang S.H., Wu J.K., Hsu W-J. Particle Size Effect on the Packaging Performance of YAG:Ce Phosphors in White LEDs // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* Vol.6. №4. 2009. P. 465–469.
15. Гаранин С.Г., Дмитриук А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. Лазерная керамика. Методы получения. // *Оптический журнал.* Т. 77. № 9. 2010.
16. Maotre A., Salle C., Boulesteix R., Baumard J.-F., Rabinovitch Y. Effect of Silica on the Reactive Sintering of Polycrystalline Nd:YAG Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.91. 2008. P. 406–413.
17. Волюнец В.Ф., Волюнец М.П. Аналитическая химия азота. М.: «Наука», 1977. 307 с.

A low-temperature chemical route to activation of coal-bearing kaolinite

© S. Asuha^{1,2}, S. Zhao^{1,2}, and H. Wu¹

¹Chemistry & Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Inner Mongolia, 81 Zhaowudalu, Huhhot 010022, China

²Key Laboratory of Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia, 81 Zhaowudalu, Huhhot 010022, China

Email: asuha@imnu.edu.cn

Coal-bearing kaolinite (CBK), an industrial by-product of coal production, is a unique mineral resource in China, and its estimated reserves are ~11.2 billion tons [1, 2]. Among them, proven reserves are 1.7 billion tons, which accounts for more than 50% of the total reserves of kaolinite in China. Moreover, the raw ore is of good quality and can be over 20 cm thick, and thus it has great mining and utilization value. Inner Mongolia is one of the main producing areas of CBK in China. The contents of SiO₂ and Al₂O₃ in CBK produced in this area can reach 44% and 39%, respectively, which is very close to the theoretical value of kaolinite [3]. On the other hand, it also contains a small amount of organic matter, fixed carbon and iron oxide. This makes the CBK grey to black and limits the practical use of CBK, since whiteness is key factor determining the application of kaolinite in ceramics, paper, rubber and glass. For this reason, the utilization rate of CBK is still very low, mostly being discarded as waste [4]. Increasing scale of coal production causes the massive accumulation of CBK, which does not only occupy vast areas of land, but also causes serious environmental pollution. Therefore, extensive studies are being carried out to expand the application of CBK [5]. As a cheap natural raw material, the CBK can be used in the synthesis of many chemical products, such as molecular sieve, composite material, adsorbent, catalyst, Al₂O₃, poly aluminum chloride (PAC), mullite and white carbon black. However, the chemical properties of naturally occurring CBK are usually very stable, and thus it cannot be directly used as chemical raw materials, requiring prior activation. At present, the most commonly used method for activating kaolinite is high-temperature thermal activation method. In this method, in order to activate kaolinite, it is necessary to calcine kaolinite at high temperatures above 600 °C, which not only consumes a lot of energy, but also requires expensive heating equipment. Obviously, such an activation method directly leads to a substantial increase in production cost. Therefore, developing an energy-efficient method for the activation of CBK is highly desirable.

In this study, we report a novel low-temperature strategy which can greatly reduce the activation temperature of CBK via the formation of Fe₃O₄ nanoparticles (NPs) within the kaolinite structure. The activated CBK exhibited a significantly enhanced reactivity in terms of aluminum extraction efficiency and methylene blue adsorption capacity when compared with its parent CBK.

References

- [1] X. Xu, X. Lao, J. Wu, Y. Zhang, X. Xu, K. Li, *Appl. Clay Sci.*, **115**, 76 (2015).
- [2] H. Cheng, Q. Liu, X. Cui, Q. Zhang, Z. Zhang, R. L. Frost, *J. Colloid Inter. Sci.*, **376**, 47 (2012).
- [3] W. Gao, S. Zhao, H. Wu, W. Deligeer, S. Asuha, *Appl. Clay Sci.*, **126**, 98 (2016).
- [4] X. Xu, X. Lao, J. Wu, X. Xu, Y. Zhang, K. Li, *Appl. Clay Sci.*, **126**, 122 (2016).
- [5] Y. Hai, X. Li, H. Wu, S. Zhao, W. Deligeer, S. Asuha, *Appl. Clay Sci.*, **114**, 558 (2015).

Properties of protic ionic liquids comprising 2-ethyl-*N*-hexylethylenediminium cation coupled with DL, D and L-hexanoylalaninate anions

Hua Er, Jiaxin Liu, Shimeng Li, Xiaoping Ma, Yu Xu

Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan, Ningxia Province, China.

Email: huaer0101@hotmail.com

The protic ionic liquids (AA-PILs) composed of *N*-2-ethylhexylethylenediminium ([HEtHex-en]⁺) cation coupled with DL, D and L-hexanoylalaninate ([Hexala]⁻) anion were newly synthesized (Fig. 1) [1]. The AA-PILs strongly encapsulate transition-metal ions due to both the cationic and anionic units have chelate ring moieties [2, 3]. Therefore, it becomes possible to obtain highly condensed metal ions in nano-sized regions and they are expected for the development in electrochemistry and metal nano-material field as functional soft materials. The solubilities of Cu(II), Co(II) and Ni(II) are about 100, 100 and 25mmol/ kg in AA-PILs, respectively. (Fig. 2). The AA-PILs are highly miscible with water (> H₂O 90wt.%) because of their high polarity. Their decomposition temperatures are 155 ~ 185 °C and they show typical glass transitions at around -35 ~ -37°C. Temperature dependences of the dynamic viscosity and the electric conductivity of the AA-PILs in the range of $T = (303.15 \text{ to } 353.15) \text{ K}$ almost follow the Arrhenius equation. The ionic mobilities of the AA-PILs are discussed using the Walden rule in the same temperature range. All of the AA-PILs are found to be within the $\Delta W = 0.5\text{--}1$ region. The Walden line of D-type PIL lies close to the ideal line than DL and L-type PILs. This trend indicates that the D-type PIL has higher ionicity than the DL and L-type PILs (Fig. 3). [4-6]

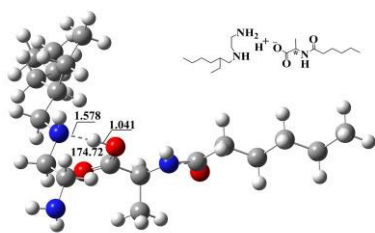


Fig. 1 The structure of AA-PILs for AA-PILs



Fig. 2 Cu(II), Ni(II) and Co(II) in AA-PILs

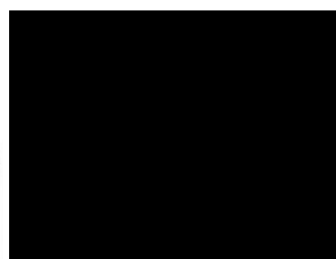


Fig. 3 Walden plots

References

1. G. Naren, R. Masuda, M. Iida, M. Harada, H. Kurosu, T. Suzuki, *Dalton Transactions*. 13 (2008) 1698-1709.
2. M. Watanabe, C. Nakayama, H. Yasuda, M. Harada, M. Iida *Journal of Molecular Liquids*. 214 (2016) 77-85.
3. S. Takemura, S. Kawakami, M. Harada, M. Iida, *Inorganic Chemistry*. 53 (2014) 9667-9678.
4. Hua Er, H. Wang, *Journal of Molecular Liquids*. 220 (2016) 649-656.
5. Y. Xu, Hua Er, *Chemical Research in Chinese Universities*. 39(9) (2018) 1954-1960.
6. Hua Er, Y. Xu, H. Zhao, *Journal of Molecular Liquids*. 276 (2019) 379-384.

УДК 544.016.5; 546.62; 544.034.54; 544.473

АКТИВИРОВАННЫЕ БИНАРНЫЕ СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ: СТРОЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

© А.Б. Арбузов, В.А. Дроздов, А.В. Лавренов

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), 644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54. e-mail: arbuzov1410@mail.ru

Аннотация

В работе рассмотрено физико-химическое взаимодействие бинарных сплавов Al-M ($M = Fe, Co, Ni$) с жидкой эвтектикой Ga-In при температуре 150 °С. Методами СЭМ и ЭДС изучена динамика активирования. Показано, что массивные сплавы активируются жидкой эвтектикой Ga-In с высокой скоростью (1-2 час.), т.е. повышают свою реакционную способность по отношению к протонодонорным и хлорорганическим соединениям. Методами ИКС и СФМА установлено, что в реакционных средах типа бензол-этилен с добавкой CCl_4 из активированных сплавов образуются каталитические металл-хлоридные комплексы $Al(M)/Cl$ и продукты реакции, в частности, этилбензол. Структура комплексов представлена тетраэдрическими ионами $[AlCl_4]^-$ и октаэдрическими ионами $[MCl_6]^{4-}$.

Ключевые слова: активированные бинарные сплавы алюминия, интерметаллиды, наноматериалы, эвтектика Ga-In, синтез *in situ*, металл-алюмохлоридные комплексы, алкилирование бензола.

ACTIVATED BINARY ALUMINUM ALLOYS: STRUCTURE, CHEMICAL PROPERTIES IN THE REACTIONS OF LOW- TEMPERATURE TRANSFORMATION OF HYDROCARBONS

A.B. Arbuzov, V.A. Drozdov, A.V. Lavrenov

Center of New Chemical Technologies of the Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Neftezavodskaya str., 54, Omsk 644040, Russia, e-mail: arbuzov1410@mail.ru

Abstract

The paper considers the physicochemical interaction of binary Al-M alloys ($M = Fe, Co, Ni$) with a liquid Ga-In eutectic at a temperature of 150 °C. The dynamics of activation was studied by the methods of SEM and EDX. It is shown that massive alloys are activated by a Ga-In liquid eutectic at a high speed (1-2 hours), i.e. increase their reactivity with respect to proton-donor and organochlorine compounds. Using the methods of IR and UV-visible spectroscopy, it was established that catalytic metal chloride complexes $Al(M)/Cl$ and reaction products, in particular ethylbenzene, are formed in reaction media of the benzene-ethylene type with the addition of CCl_4 from activated alloys. The structure of the complexes is represented by tetrahedral $[AlCl_4]^-$ ions and octahedral $[MCl_6]^{4-}$ ions.

Keywords: activated binary aluminum alloys, intermetallic compounds, nanomaterials, Ga-In eutectic, *in situ* synthesis, chlorometallate complexes, benzene alkylation reaction.

Известно, что металлический алюминий, активированный разными способами, легко взаимодействует с протонодонорными и хлорорганическими соединениями [1]. В последнее время в качестве активатора распространение получили жидкие сплавы на основе галлия [2]. Так, металлический алюминий, активированный жидкой эвтектикой Ga-In, взаимодействует с *трет-*бутилхлоридом в среде жидкого изобутана, формируя *in situ* каталитические алюмохлоридные комплексы [3]. Однако чтобы увеличить содержание ценных продуктов таких каталитических реакций, алюмохлоридные комплексы модифицируют ионами переходных металлов: железа, никеля и кобальта [4]. В связи с этим интерес представляет активирование жидкой эвтектикой Ga-In бинарных сплавов Al-M (M = Fe, Co, Ni).

В работе использовали бинарные сплавы Al, содержащие 2.15 % масс. Fe, 5.58 % масс. Co и 6.9 % масс. Ni. Указанные элементы при сплавлении соответственно образуют фазы интерметаллидов состава $Al_{3,2}Fe$ (~1 % масс.), Al_9Co_2 (17.9 % масс.) и Al_3Ni (22.0 % масс.). По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) размеры частиц интерметаллидов $Al_{3,2}Fe$ составляют 0.5-25 мкм, Al_9Co_2 — 0.5-10 мкм и Al_3Ni — до 3 мкм.

В таблице представлены объемные доли фаз интерметаллидов в бинарных сплавах Al, определенные методом СЭМ.

Таблица. Объемная доля фаз интерметаллидов в бинарных сплавах Al

№ п/п	Содержание элемента, % масс.	Объемная доля фазы интерметаллида на разных площадях, %	
		100-500 мкм ² (×5000, ×10000)	12000-300000 мкм ² (×1000, ×500, ×200)
Сплав Al-Fe			
1	2.15	15-25	14-23
Сплав Al-Co			
2	5.58	44-50	48-58
Сплав Al-Ni			

3	6.9	9-21	10-16
---	-----	------	-------

Из таблицы видно, что распределение частиц интерметаллидов по поверхности исследуемых сплавов равномерное.

Динамику активирования бинарных сплавов Al жидкой эвтектикой Ga-In исследовали методами СЭМ и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) непосредственно в камере электронного микроскопа.

В первые моменты времени контакта реагентов наблюдали фронт распространения компонентов эвтектики (рис. 1).

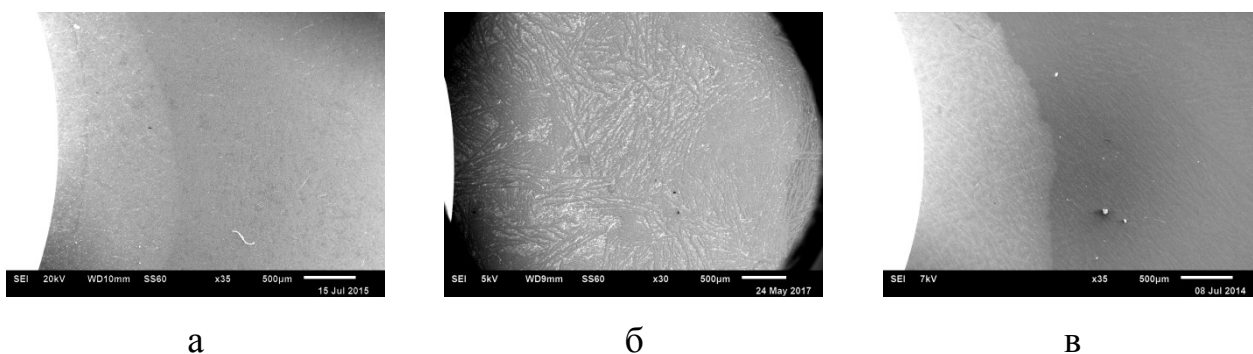


Рис. 1. Электронно-микроскопические (ЭМ) изображения поверхностей бинарных сплавов Al при контакте с жидкой эвтектикой Ga-In: а – сплав Al-Fe, б – сплав Al-Co, в – сплав Al-Ni. (Светлый участок слева – капля жидкой эвтектики Ga-In).

Из полученных результатов была оценена скорость (v) распространения компонентов жидкой эвтектики Ga-In по поверхности бинарных сплавов Al. Оказалось, что она уменьшается в следующем ряду:

$$\text{Al-Ni}, v=0.034 \text{ мм/мин} > \text{Al-Fe}, v=0.024 \text{ мм/мин} > \text{Al-Co}, v= 0.018 \text{ мм/мин}.$$

Дальнейшее увеличение времени контакта реагентов приводит к проникновению Ga по границам зерен поликристаллического Al. Индий локализуется на границах зерен, интерметаллиды не претерпевают структурно-морфологических и химических изменений (рис. 2).

Аналогичные изменения проявляются при температуре активирования 150°C. Время активирования сокращается до 2 ч.

Таким образом, из исследуемых бинарных сплавов алюминия быстрее всех активируется жидкой эвтектикой Ga-In сплав Al-Ni. После активирования

образуются сплавы Al-M (M = Fe, Co, Ni), отличающиеся структурой и реакционной способностью.

Реакционную способность полученных активированных сплавов оценивали по изменению концентрации хлорирующего агента, которым являлся CCl_4 , в реакционной среде бензол/этилен методом ИК спектроскопии. Отметим, что в данном случае одновременно формируются *in situ* каталитические металл-хлоридные комплексы.

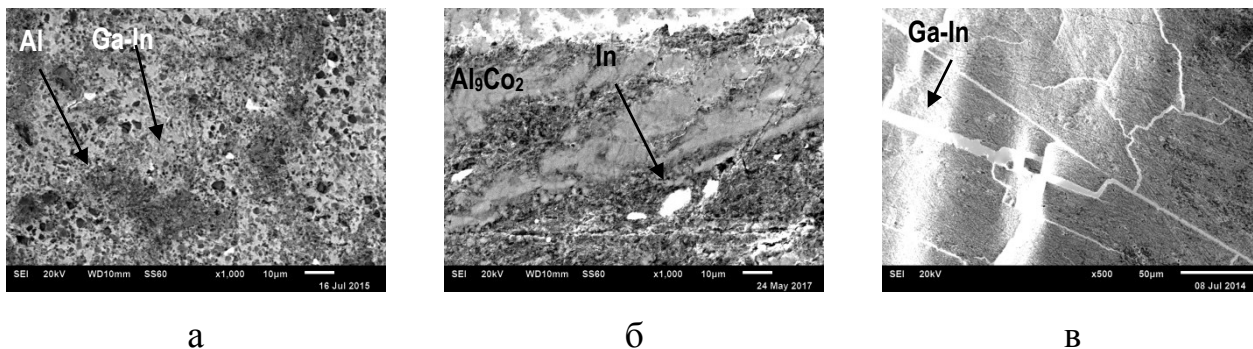


Рис. 2. ЭМ изображения поверхностей бинарных сплавов Al при контакте с жидкой эвтектикой Ga-In в течение 12 ч: а – сплав Al-Fe, б – сплав Al-Co, в – сплав Al-Ni.

На рис. 3 приведены кинетические кривые расходования CCl_4 . Видно, что они подчиняются кинетическому уравнению нулевого порядка, найденные константы скорости k уменьшаются в следующем порядке:

Al-Ni, $k=5.46 \times 10^{-4}$ моль/(л•мин) > Al-Fe, $k=3.13 \times 10^{-4}$ моль/(л•мин) > Al-Co, $k=9 \times 10^{-6}$ моль/(л•мин).

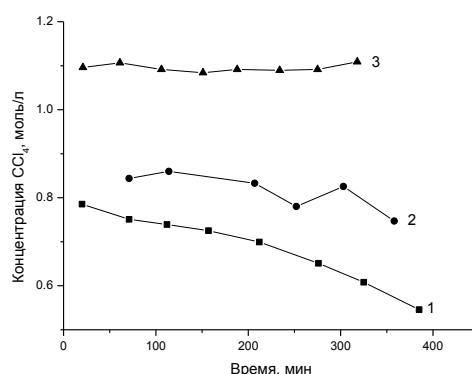


Рис. 3. Кинетические кривые расходования CCl_4 в реакционной среде бензол/этилен при взаимодействии с активированными сплавами: 1 – Al-Ni; 2 – Al-Fe; 3 – Al-Co.

Полученные данные показывают, что активированный сплав Al-Ni в реакционной среде бензол/этилен быстрее образует никель-алюмохлоридные комплексы, которые катализируют реакцию, чем сплав Al-Fe, который образует каталитические железо-алюмохлоридные комплексы. Активированный сплав Al-Co мало реакционноспособен в данных условиях.

Отметим, что в ИК спектрах образующихся металл-алюмохлоридных комплексов регистрировали интенсивную полосу поглощения (п.п.) 493 см^{-1} , отвечающую валентным колебаниям связей Al-Cl тетраэдрического иона AlCl_4^- . Проявляемая п.п. при 39060 см^{-1} в спектрах поглощения соответствует комплексам переноса заряда лиганд – металл $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ в структуре иона $[\text{NiCl}_6]^{4-}$. Наблюдаемая широкая п.п. в спектральной области $5700\text{--}7900\text{ см}^{-1}$ была отнесена к электронному переходу ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ высокоспиновых искаженных октаэдрических ионов Fe^{2+} в структуре ионов $[\text{FeCl}_6]^{4-}$. Кобальт-алюмохлоридные комплексы в данных условиях не были получены.

Важно отметить, что сформированные в реакционной среде бензол/этилен гомогенные металл-алюмохлоридные комплексы обеспечивают в 5-6 раз более селективное образование целевого продукта, этилбензола, чем обычные алюмохлоридные комплексы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8).

Литература

1. Активированный алюминий: особенности получения и применения в синтезе катализаторов нефтехимии и нефтепереработки / М.В. Тренихин, А.Г. Козлов, А.И. Низовский, В.А. Дроздов, А.В. Лавренов, А.В. Бубнов, В.П. Финевич, В.К. Дуплякин // Российский химический журнал 51(4), 126–132 (2007).
2. Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature / Shuo Xu, Xi Zhao, Jing Liu // Renewable and Sustainable Energy Reviews 92, 17–37 (2018).
3. Алкилирование изобутана бутенами в жидкой фазе на алюмохлоридных комплексах, полученных *in situ* из активированного алюминия и *тrem*-бутилхлорида / А.Б. Арбузов, В.А.

Дроздов, М.О. Казаков, А.В. Лавренов, М.В. Тренихин, В.А. Лихолобов // Кинетика и катализ 53(3), 372–376 (2012).

4. Каталитические системы на основе хлорида алюминия в реакции алкилирования бензола олефинами / М.Ф. Полубенцева, В.В. Дуганова, Г.А. Михайленко // Журнал общей химии 66(4), 630–634 (1996).

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TRANSITION METAL DOPED ZnO NANOPARTICLES

© Ariunzaya Tsogoo^{1, 2, a}, Erdene-Ochir Ganbold³, Rentsenmyadag Dashzeveg², Philippe Daniel¹, Alain Gibaud¹, Ninjbadgar Tsedev^{4, b, *}

¹ Institute of Molecules and Materials, Department of Physics, Le Mans University, 72000 Le Mans Cedex 9, France

² Department of Chemistry, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, University Street 1, Sukhbaatar district, Ulaanbaatar, 14201, Mongolia

³ Department of Physics, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, University Street 1, Sukhbaatar district, Ulaanbaatar, 14201, Mongolia

⁴ Department of Advanced Technology and Engineering, New Mongol Institute of Technology, Manlaibaatar Damdinsuren Street 43, Bayanzurkh district, Ulaanbaatar, 13330, Mongolia

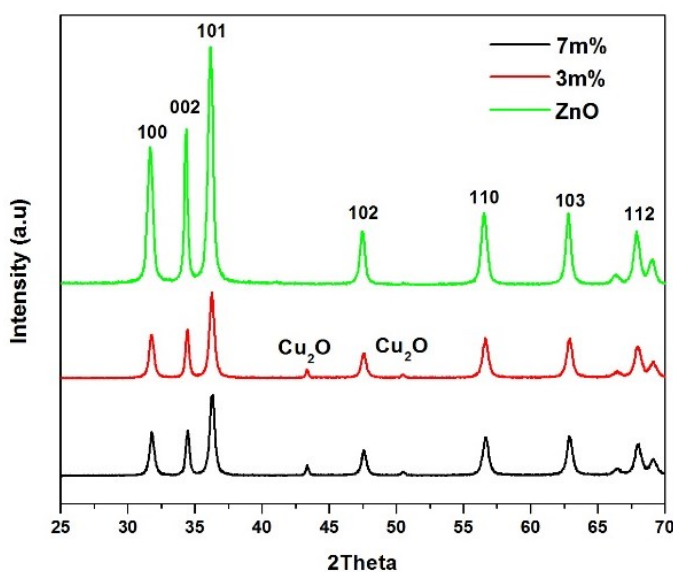
^aariuka4@gmail.com, ^bninjts@yahoo.com

Keywords: Zinc oxide nanoparticles, transition metal doping, Rhodamine 6G, photocatalytic activity, photo degradation

Abstract

Applying semiconductor materials for photocatalytic degradation of organic compounds has found more efficiency, rapid oxidation and not bring secondary environmental pollution [1]. Photocatalytic reaction takes place at the surface of catalyst. The photocatalyst (semiconducting material) absorbs light having energy equal to or stronger than its band gap energy, which induces the hole-and-electron pairs for the formation of OH free-radicals to oxidize the organic dye molecules [2]. Nanoparticles semiconductor materials such as TiO₂, ZnS, ZnO, CdS and Fe₂O₃ are potential use in photocatalysis has particularly aroused great interest and optical properties. Among these materials ZnO has been extensive attention due to its suitable, low cost and non-toxic [3]. Strategies to improve photodegradation efficiency of ZnO photocatalyst doping with transition metal or noble metal ions may produce crystal defects and influence the optical properties of ZnO and that doped metal ions can reduces the electron-hole pair recombination which were induced during the light illumination and enhancing the charge separation between electrons and holes [4].

Nowadays various transition metal as cationic dopant like Cu, Ag, Mn, Ni, Al and Co has been used due to their properties and resulting enhancement even depend on synthesis method and dopant type. In this work, we synthesized the copper-doped ZnO NPs (Zn_{1-x}Cu_xO) through surfactant free non-hydrolytic organic phase method in different dopant concentration to improve its photocatalytic activity. From the XRD data, the crystallinity of the doped samples is high as for the undoped



samples and relative intensities of first three peaks remained same after doping suggesting no change in morphology. However, the appearance of small shoulder at around $2\theta=43$ and 50 , suggesting that trace amount of impurity phase could be present in the doped samples. Photocatalytic activities for the degradation of R6G aqueous solutions using Cu-doped ZnO nanorods were studied with UV-vis spectrometry. As seen from the presented experimental data, the activity of Cu-doped ZnO for the photocatalytic dye degradation increases for Cu concentrations within the range of 0.0–3 mol%, and reaches a maximal value at a Cu concentration of 3-4mole %, and then significantly decreases at higher Cu concentrations. Further studies is ongoing catalytic and antibacterial activity. Rhodamine 6G was involved in order to compare photocatalytic activity of the doped and non-doped ZnO NPs. The photocatalytic activity of $Zn_{1-x}Cu_xO$ NPs was evaluated under UV irradiation at room temperature using the UV-lamp (365 nm wavelength). In a typical process, 5 mg of photocatalyst was added to 20 mL of aqueous solution containing Rhodamine 6G dye (R6G) with a concentration of $6.25 \mu\text{M}$ and each absorption spectrum was recorded in every 10 minutes. X axis is time and Y axis is normalized absorbance. Plot shows that R6G dye is very stable in ambient condition. Whereas, when using ZnO NPs catalyst degradation efficiency was much higher than without catalyst.

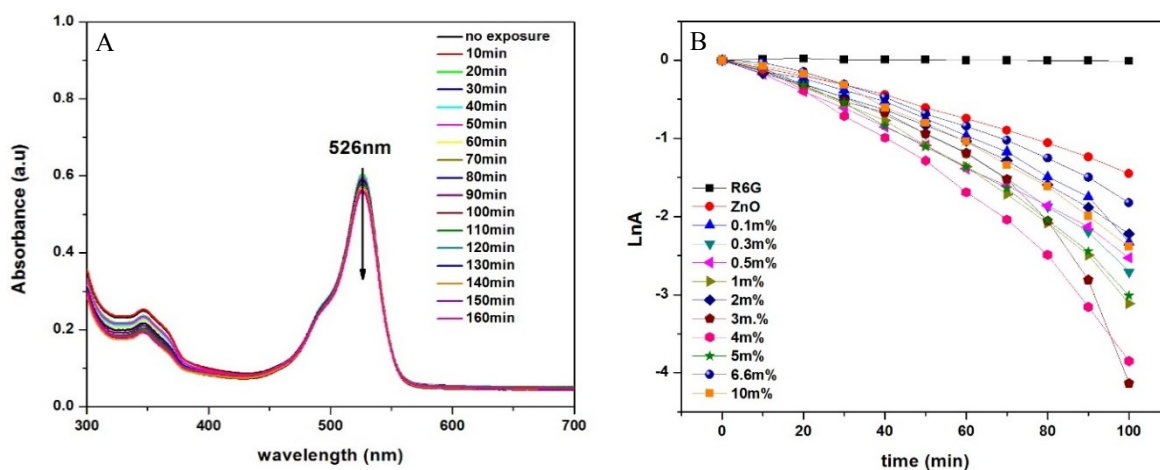


Fig.1 A) Time dependent UV-Vis absorption spectrum of R6G, B) Reaction rate plot of R6G, pure ZnO NPs and with different concentrated Cu doped ZnO NPs.

Acknowledgements

This work is supported by the Asian Research Center Project (2018-3573).

References

1. A. Gnanaprakasam, V. M. Sivakumar, and M. Thirumarimurugan, "A study on Cu and Ag doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of brilliant green dye: Synthesis and characterization," *Water Sci. Technol.*, vol. 74, no. 6, pp. 1426–1435, 2016.
2. Y. Joon, C. Simer, and T. Ohm, "Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue," vol. 41, pp. 67–77, 2006.
3. W. C. Centre, V. Uni, and O. Ox, "Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity," no. 001, pp. 12540–12541, 2009.
4. M. Mittal, M. Sharma, and O. P. Pandey, "UV-Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method," *Sol. Energy*, vol. 110, pp. 386–397, 2014.

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НАНОГИДРОКСИАПАТИТА С ИОНАМИ СВИНЦА – ОСНОВЫ ПЕРСПЕКТИВНОГО РАДИОФАРМПРЕПАРАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОРОТКОЖИВУЩЕГО РАДИОНУКЛИДА ^{211}Pb

© **Е.С. Шаламова^{1а}, А.В. Северин^{1б}, М.А. Сиротин^{1с}**

¹ - Химический факультет МГУ имени Ломоносова, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр. 3,
ГСП-1, 119991.

e-mail: katya.e.s@mail.ru

В работе в качестве носителя медицинского радионуклида ^{211}Pb предложен биосовместимый и биоактивный наногидроксиапатит (ГАП). Для создания подобного композита изучена возможность сорбционного и сокристаллизационного связывания ионов свинца с ГАП. Выявлены особенности кинетики и изотермы сорбции ионов свинца на гидроксиапатите с различной текстурой. Исследован многостадийный механизм сорбции свинца, который сопровождается изменением структуры и морфологии сорбента. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) продемонстрировано распределение свинца по поверхности ГАП, а также морфология и структура наночастиц. Введение свинца в синтез ГАП на ранних стадиях процесса оказывает наибольшее влияние на его морфологию и структуру. Оптимизация процесса связывания ГАП с ионами свинца по времени протекания процесса позволит использовать в последующих экспериментах короткоживущий радионуклид ^{211}Pb .

Ключевые слова: гидроксиапатит, свинец, сорбция, сокристаллизация, морфология, структура, радионуклид.

MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF THE NANOHYDROXYAPATITE COMPLEXES WITH LEAD IONS – THE BASIS OF PERSPECTIVE RADIO-PHARMACEUTICAL INCLUDING THE SHORT-LIVING RADIONUCLIDE ^{211}Pb

E.S. Shalamova^{1а}, A.V. Severin^{1б}, M.A. Sirotnin^{1с}

¹ – Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia GSP-1,
Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia

e-mail: katya.e.s@mail.ru

Biocompatible and bioactive nanohydroxyapatite (HAP) was proposed as a carrier of medical radionuclide ^{211}Pb . To create this composite, the possibility of crystallization and sorption binding of lead ions with HAP was investigated. The features of kinetics and isotherms of sorption of lead ions on hydroxyapatite with different textures were revealed. The multistage mechanism of lead sorption, which is accompanied by changes in the structure and morphology of the sorbent, was investigated. By the method of transmission microscopy with high resolution (TEM-HR) the distribution of lead on the surface of the HAP, as well as the morphology and structure of nanoparticles was demonstrated. Introduction of lead into HAP synthesis at early stages of the process has the greatest influence on its morphology and structure. Optimization of the process of binding the HAP with lead ions at the time of the process will enable us to use in the subsequent experiments the short-lived radionuclide ^{211}Pb .

Keywords: hydroxyapatite, lead, sorption, cocrystallization, morphology, structure, radionuclide.

Одной из наиболее перспективных областей современной ядерной медицины является таргетная альфа-терапия, в которой используются α -эмиттеры с малым периодом полураспада [1]. В частности, подходящими для альфа-терапии радионуклидами являются радионуклиды свинца ^{211}Pb ($T_{1/2}=36,1$ мин, β -распад; дочерний радионуклид ^{211}Bi - α -излучатель с периодом полураспада 2,14 мин) и ^{212}Pb ($T_{1/2}=10,64$ ч, β -распад; дочерний радионуклид ^{212}Bi - α -излучатель с периодом полураспада 60,5 мин). Для создания перспективных радиофармпрепаратов (РФП) на их основе предложено использовать наногидроксиапатит (ГАП) в качестве основного транспортера медицинского радионуклида. ГАП - основной неорганический матрикс костной ткани и зубной эмали, является биосовместимым, биоактивным, нецитотоксичным материалом, поэтому активно используется в медицине, в частности в костной хирургии, как покрытие для имплантов, в составе зубных паст для укрепления зубной эмали и т.д. [2]. Обладая данными свойствами, а также высокой сорбционной способностью, ГАП может эффективно осуществлять транспорт различных адсорбированных на его поверхности ионов и/или радионуклидов к месту поражения, что может быть успешно использовано при создании РФП для лечения онкологических заболеваний. В связи с этим целью данной работы являлось изучение способов и особенностей связывания гидроксиапатита с ионами свинца.

Связывание ГАП с ионами свинца Pb^{2+} было проведено двумя методами: сокристаллизационным (введение ионов свинца непосредственно в синтез ГАП) и сорбционным (сорбция ионов свинца на частицах наногидроксиапатита различной морфологии).

Для **сорбционного связывания** ГАП был синтезирован известным в литературе методом [3], при котором частицы в суспензии имеют средние размеры $70 \times 30 \times 2$ нм и удельную поверхность ~ 170 м²/г. Второй метод синтеза гидроксиапатита – ферментативный гидролиз глицерофосфата кальция в присутствии фермента щелочной фосфатазы (фГАП) [4]. Образующиеся частицы имеют шарообразную форму с полостью, их средний размер составляет 2,7 мкм и удельную поверхность 180 м²/г.

При **сокристаллизационном методе** получения материала гидроксиапатита, допированного ионами свинца, необходимое количество раствора нитрата свинца вводили в синтез ГАП (метод осаждения) на разных стадиях синтеза, как описано в работе [5]. Растворы соли свинца вводили до начала добавления ортофосфорной кислоты, в точке резкого падения pH в ходе синтеза ГАП и после окончания синтеза ГАП (при pH системы 6-7) Исходное задаваемое соотношение Pb/Ca (по молям) для всех трех образцов составило 1/10.

Анализ полученных образцов заключался в исследовании их структуры методом РФА, морфологии (методом просвечивающей электронной микроскопии - ПЭМ) и спектрофотометрическом определении остаточного содержания кальция и свинца в маточном растворе. РФА чистого ГАП и экспериментальных образцов ГАП-Pb показал, что в ходе допирования ГАП ионами свинца образования новой фазы не происходит. Однако ионы свинца при взаимодействии с ГАП могут приводить к частичной аморфизации твёрдой фазой. В эксперименте наблюдали изменение морфологии образцов, полученных при введении свинца на ранних стадиях, а также резкое уменьшение размеров этих частиц (что происходит вероятнее всего из-за частичного подкисления системы и создания солевого фона).

При сорбционном методе связывания ионов свинца с гидроксиапатитом показано, что соотношение количества сорбированного свинца и вышедшего в маточный раствор кальция, пропорциональны, что может говорить об основном - ионообменном механизме сорбции. Было выяснено, что кинетика сорбции ионов свинца на ГАП лучше описывается моделью псевдвторого порядка, а на фГАП – псевдопервого порядка. Для сравнения кинетики сорбции свинца на ГАП и фГАП мы ограничились тремя часами протекания процесса. Это связано с малыми периодами полураспада предлагаемых для использования радионуклидов свинца. Из графиков, приведенных на рис. 1 видно, что сорбция свинца на фГАП на начальном участке кинетической кривой происходит быстрее, чем на ГАП. Однако за 3 часа величина сорбции свинца на ГАП достигает значения 228 мг Pb/г ГАП, а на фГАП 99 мг Pb/г фГАП. Это, скорее всего, связано с тем, что сначала происходит сорбция свинца на внешнюю поверхность сорбента, которая у фГАП меньше, но доступнее. В связи с этим, при сорбционном введении радионуклида свинца с малым периодом полураспада в качестве сорбента более подходит ГАП.

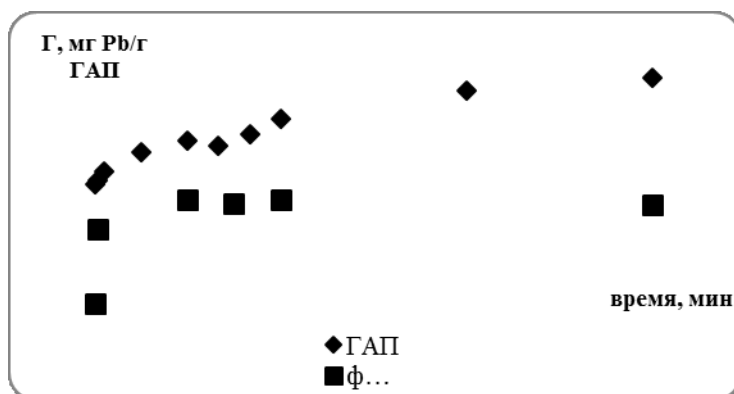


Рис. 1. Кинетика сорбции свинца на ГАП и фГАП в течение 3 часов.

Изотермы сорбции ионов свинца на ГАП (3 ч сорбции) и фГАП (5 суток сорбции) достаточно хорошо описываются моделью типа Ленгмюра. Показано, что максимальная

адсорбция свинца на фГАП примерно в 3,5 раза выше, чем на ГАП (для ГАП эта величина составляет 200 мг Рb/г ГАП, а для фГАП равна 770 мг Рb/г ГАП). Это может быть связано с различной структурой сорбентов. В случае ГАП из-за агрегации большая часть поверхности сорбента оказывается недоступной для сорбции ионов свинца, а в случае фГАП из-за его развитой поверхности и наличия пор практически вся его площадь оказывается вовлечена в процесс сорбционного взаимодействия.

Методом РФА показано, что дифрактограммы гидроксиапатита до и после сорбции различаются, то есть происходит образование новой фазы, содержащей свинец (рис. 2). Из литературных данных выяснено, что новой фазой является гидроксипироморфит свинца [6].

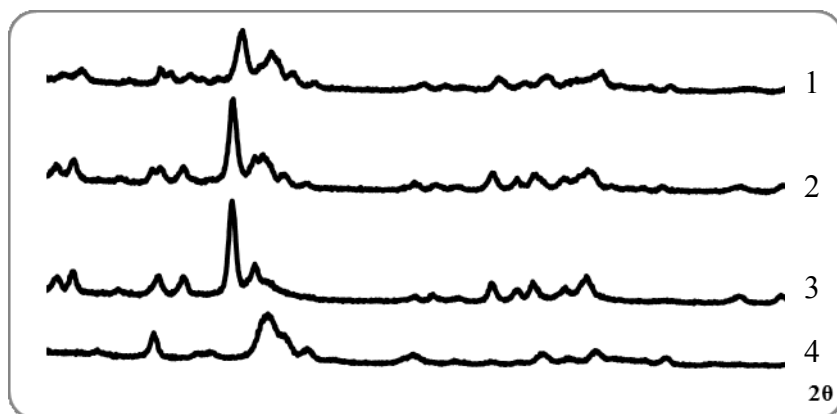


Рис. 2. Дифрактограммы сорбентов до и после сорбции свинца на них: 1 – после сорбции свинца (мал. концентрация) на ГАП, 2 – после сорбции свинца (бол. концентрация) на ГАП, 3 – после сорбции свинца на фГАП, 4 – чистый ГАП.

Таким образом, сорбция ионов свинца включает не только ионный обмен, но и хемосорбцию с образованием новой фазы.

Анализ изменения рН в ходе сорбции свинца на ГАП показал резкое падение рН при добавлении раствора нитрата свинца к суспензии, а затем медленное повышение рН. Это может быть связано с комплексообразованием на поверхности гидроксиапатита по схеме: $\equiv\text{РОН} + \text{Рb}^{2+} \rightarrow \equiv\text{РОРb}^{+} + \text{H}^{+}$ [7].

Из данных микроскопии высокого разрешения с использованием локального энерго-дисперсионного анализа и картирования поверхности наночастиц по элементам, а также сканирующей электронной микроскопии, было показано, что в ходе сорбции меняется морфология частиц ГАП. В ходе сорбции на поверхности нанокристаллов образуются кластеры новой фазы, содержащие ионы свинца, которые равномерно распределены по всей поверхности частиц ГАП.

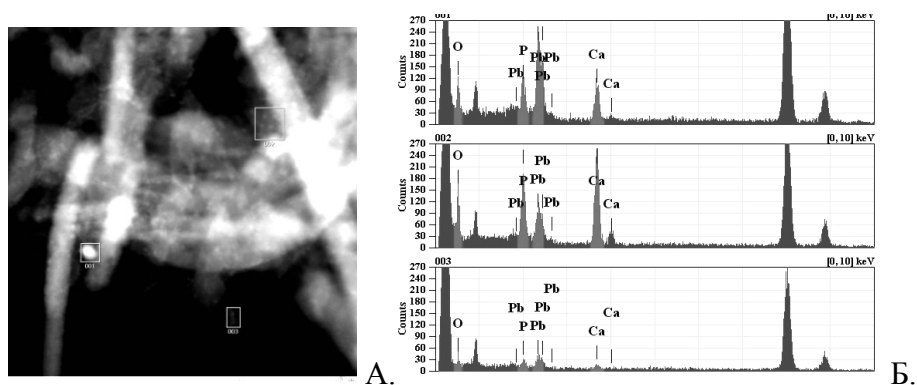


Рис. 3. Локальный энерго-дисперсионный анализ выбранного агрегата кристаллов (А) и результирующий спектр (Б).

Таким образом, показано, что гидроксиапатит может являться перспективным транспортером для свинца. Наиболее подходящим для этого является образец ГАП.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00432.

Литература

1. Kim Y., Brechbiel M. An overview of targeted alpha therapy // *Tumor Biol.* 2012. V. 33. P. 573-590.
2. Harun W.S.W., Asri R.I.M., Alias J. A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials // *Ceramics International.* 2018. V. 44. № 2. P. 1250-1268.
3. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В. и др. Двумерно-кристаллический гидроксиапатит // *ДАН.* 2000. Т. 373. № 3. С. 355-358.
4. Орлова М.А., Николаев А.Л., Трофимова Т.П., Орлов А.П., Северин А.В., Калмыков С.Н. Наночастицы на основе гидроксиапатита и порфирифуллерена для диагностического и терапевтического применения парамагнитных ионов и радионуклидов // *Вестник РГМУ.* 2018. № 6. С. 94-102.
5. Северин А.В., Панкратов Д.А. Синтез наногидроксиапатита в присутствии ионов железа (III) // *Ж. неорг. хим.,* 2016. Т. 61. № 3. С. 1-9.
6. Xu Y., Schwartz F. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solution // *Journal of contaminant hydrology.* 1994. V. 15. P. 187-206.
7. Mavropoulos E., Malta Rossi A., Costa A. Studies of the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite // *Environ. Sol. Technol.* 2002. V. 36. P. 1625-1629.

НАПРАВЛЕННАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ

© Л.Б. Охлопкова¹, М.А. Керженцев¹, З.Р. Исмагилов^{1,2}

¹- Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²- Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия

е-майл: mila65@catalysis.ru

Аннотация

В этой статье методом EISA были приготовлены композиты и покрытия $Ti_xM_{1-x}O_2$ ($M = Ce, Zr$) при изменении молярного отношения Ti/M . Изучено влияние состава оксидной матрицы на пористую, кристаллическую структуру, каталитические свойства, стабильность и влияние условий активации материалов при селективном гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) в микрокапиллярном реакторе. $PdZn/TiO_2$ был наиболее селективным по отношению к 2-метил-3-бутен-2-олу МБЕ (более 96%), стабильным при длительном испытании до 88 часов и к окислительно-восстановительной обработке. Влияние носителя на стабильность и реакционную способность наночастиц $PdZn$ можно объяснить переносом заряда в наночастицы или из них.

Ключевые слова: нанотехнология, мезопористая структура, поликристаллические композиты, наночастицы $Pd-Zn$, селективное гидрирование, 2-метил-3-бутин-2-ол

DIRECTED FUNCTIONALIZATION OF TITANIA FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF 2-METHYL-3-BUTYN-2-OL IN MICROCAPILLARY REACTOR

L.B. Okhlopko¹, M.A. Kerzhentsev¹, Z.R. Ismagilov^{1,2}

¹ – Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

² – Institute of Coal Chemistry and Material Science FRC CCC SB RAS, Kemerovo, Russia

е-mail: mila65@catalysis.ru

Abstract

In this paper, by changing the Ti/M molar ratio, $Ti_xM_{1-x}O_2$ ($M = Ce, Zr$) composites and coatings were fabricated through EISA process. The effect of the composition of oxide matrix on porous, crystalline structures, catalytic properties, stability and effect of activation conditions of materials in selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol (MBY) in microcapillary reactor was studied. $PdZn/TiO_2$ was the most selective to 2-methyl-3-buten-2-ol MBE (more than 96%), stable during long-term test up to 88 hours and oxidation-reduction treatment. The effect of the support on the

stability and reactivity of the PdZn nanoparticles can be explained by charge transfer to or from the nanoparticles.

Keywords: *nanotechnology, mesoporous structure, multicrystalline composites, Pd-Zn-nanoparticles, selective hydrogenation, 2-methyl-3-butyn-2-ol*

Much recent work has been done to extend the application of fused silica capillaries to liquid and gas-liquid systems with catalytic coatings for chemical syntheses of industrial interest. Wall coated capillary microreactors possess distinct advantages such as low pressure drop, easy scale-up, and improved rates avoid secondary reactions. Despite the large diversity of methodologies, reproducible and cost-effective preparation of catalytic thin films still remains a crucial step in the fabrication of these microfluidic devices. This might be regarded as mostly due to the difficulty in delivery of the complex (bimetallic) catalysts, often required to obtain high selectivity, onto the walls of thin channels in a homogeneous, reproducible way. Multicrystalline thin films supported on the channel walls considerably enlarge the geometrical surface of the microchannels available for catalyst deposition. Recently, the use of mixed oxide systems has been highlighted to improve the stability or/and surface properties of titania [1,2]. With the aim to create PdZn coatings on inner surface of microcapillary reactor with the superior catalytic properties and stability for selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol, directed functionalization of titania nanomaterials $Ti_xM_{1-x}O_2$ ($M = Ce, Zr$) were performed by means of self-assembly.

Experimental

Ordered mesoporous modified $Ti_xM_{1-x}O_2$ composites were synthesized by varying Ti/M molar ratio via self-assembly using titanium isopropoxide, zirconium oxychloride and cerium nitrate as titania, zirconia and ceria sources and triblock copolymer F127 as a template [1, 2]. The structure of pore walls and their thermal stability are systematically studied by XRD, TEM and low-temperature adsorption of nitrogen. The catalytic coatings of 1 wt.% PdZn/ $Ti_xM_{1-x}O_2$ ($M= Ce, x= 0.95; Zr, x = 0.8$) were synthesized via self-assembly on the inner surface of a 0.53-mm-long capillary reactor with a length of 10 m. Coatings were tested in the selective hydrogenation of MBY at 333 K and 1 atm H_2 . The obtained coatings were subjected

to activation under different conditions. The kinetic parameters of Langmuir–Hinshelwood model were calculated using Matlab software.

Results and discussion

The initial productivity of the microcapillary reactor (Q) of continuous stream ($t \leq 32$ h) increases in the series $\text{PdZn/TiO}_2 \sim \text{PdZn/Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2 < \text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (Figure 1, Table 1) due to thickening of the $\text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ coating. The initial productivity of the catalysts (A) increased and the selectivity decreased on the $\text{PdZn/Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ coating (Table 1). A higher activity of Ce-doped catalysts was explained by donation of electron density from Ce^{3+} to Pd and weakening of the binding with alkyne. The lower selectivity for PdZn nanoparticles embedded to titania-ceria matrix is due to the increase in the constant of the ratio of the alkene and alkyne adsorption constants derived by kinetic modelling (Fig. 2, Табл. 1). The activity increases and the selectivity decreases with increasing reaction time for mixed titania-zirconia coatings as a result of the oxidation of the active component. Reduction in H_2 at 300°C for 2 hours decreased the activity of the $\text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ coating by 2.6 times, and the selectivity of MBE formation does not change. Opposite patterns were obtained for titania-ceria coating. The activity slightly decreases and the selectivity increases with increasing reaction time. Reduction in H_2 at 300°C for 2 hours restores activity of $\text{PdZn/Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$, while activity decreased by 3 times after oxidation-reduction treatment in air at 300°C , 2 h and in H_2 at 300°C due to Ce^{3+} to Ce^{4+} transformation. PdZn/TiO_2 was the most selective to MBE (more than 96%), stable during long-term test up to 88 hours and oxidation-reduction treatment.

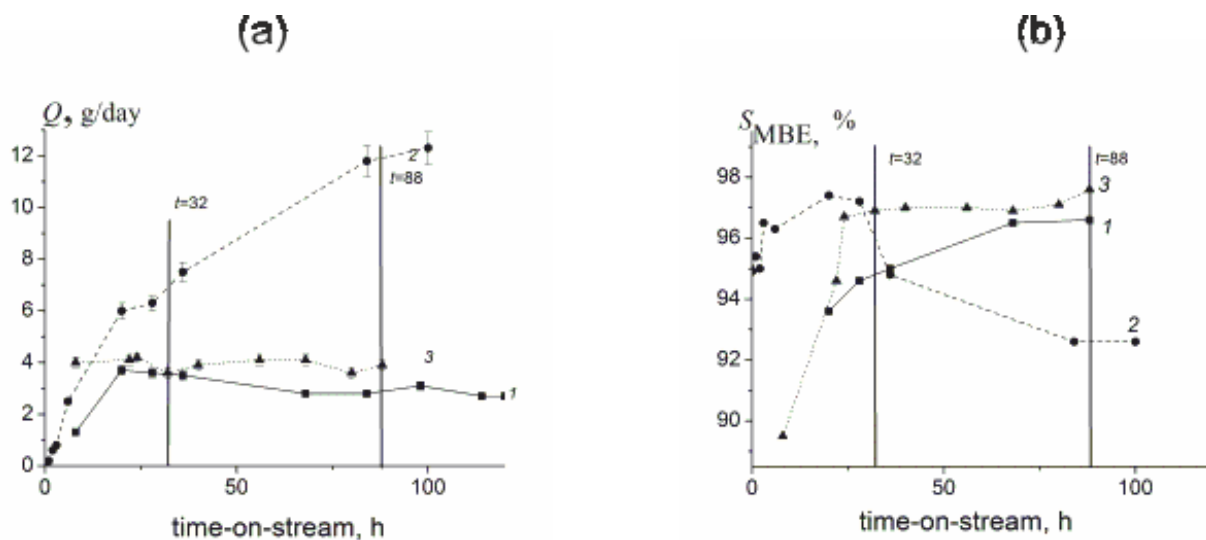


Figure 1. Effect of time-on-stream on reactor productivity (a) and 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE) selectivity (b) in the hydrogenation of MBY on PdZn/Ti_{0.95}Ce_{0.05}O₂ (1), PdZn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (2) and PdZn/TiO₂ (3) films.

Table 1. Kinetic parameters of the hydrogenation reaction of MBY on films PdZn/ Ti_xM_{1-x}O₂ (M = Ce, Zr)

Parameter	PdZn/Ti _{0.95} Ce _{0.05} O ₂ ^a	PdZn/Ti _{0.8} Ce _{0.2} O ₂ ^b	PdZn/TiO ₂ ^c
k_1 ,	1190	750	714
k_2 ,	950	230	132
k_3 ,	10	10	20
K_{MBY} , l/mol	28	38	61
K_{MBE}	1	0.6	0.8
K_{MBA}	0.01	0.5	8
$K_{\text{MBE}}/K_{\text{MBY}}$	0.36	0.016	0.013
$K_{\text{MBA}}/K_{\text{MBE}}$	0.01	0.8	10
$K_{\text{MBA}}/K_{\text{MBY}}$	3.5×10^{-4}	1.3×10^{-2}	0.13
Max/deviation, %	23	14	20
Q gMBE/day	3.7	5.2	3.6
S_{97} , %	93.7	97.4	96.7
A gMBE/c/gPd	1.9	1.1	1.2

^a PdZn/Ti_{0.95}Ce_{0.05}O₂ after 20 hours of continuous stream

^b PdZn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O₂ after 20 hours of continuous stream

^c PdZn/TiO₂ after 32 hours of continuous stream

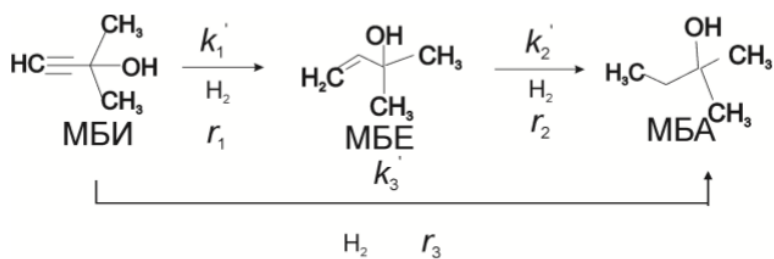


Figure 2. Scheme of MBY hydrogenation.

This work was supported by budget project No. AAAA-A17-117041710090-3 for Boreskov Institute of Catalysis.

References

1. Development, synthesis and investigation of titanium oxide nanomaterials doped by zirconium for selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol in microcapillary reactor / Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. *Kinetics and Catalysis* 60, 1-11 (2019).
2. Improved thermal stability of PdZn/TiO₂ coating by Ce doping / Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. *Surf. Eng.* 31, 78-83 (2015).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

© С. В. Гнеденков¹, Д. В. Машталяр^{1,2}, К. В. Надараиа^{1,2},
И. М. Имшинецкий¹, С. Л. Синебрюхов¹

¹ - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. e-майл: svg21@hotmail.com

² - Дальневосточный федеральный университет, 690090, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8. e-майл: madiva@inbox.ru

Аннотация

Разработан способ формирования многофункциональных композиционных покрытий (КП) на магниевых, титановых, алюминиевых сплавах с использованием метода плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и последующего импрегнирования во внешнюю пористую часть ПЭО-слоя политетрафторэтилена или фторпарафинов из суспензий, электролитов, теломерных дисперсий. КП внедрены или имеют перспективу промышленной реализации в различных отраслях промышленности: в автомобилестроении, самолетостроении, аэрокосмической технике, судостроении.

Ключевые слова: магниевые, алюминиевые и титановые сплавы, плазменное электролитическое оксидирование, композиционные покрытия, фторорганический материал, коррозия, износ, гидрофобность.

COMPOSITE POLYMER-CONTAINING COATINGS ON THE SURFACE OF FUNCTIONAL AND STRUCTURAL MATERIALS FOR INDUSTRIAL USE

S. V. Gnedenkov¹, D. V. Mashtalyar^{1,2}, K. V. Nadaraia^{1,2},
I. M. Imshinetsky¹, S. L. Sinebryukhov¹

¹ - Institute of Chemistry of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159 Pr. 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia, e-mail: svg21@hotmail.com

² - Far Eastern Federal University, 8 Sukhanova St., Vladivostok, 690950, Russia, e-mail: madiva@inbox.ru

Abstract

A method for the formation of multifunctional composite coatings (CC) on magnesium, titanium, aluminum alloys using the method of plasma electrolytic oxidation (PEO) and subsequent impregnation into the outer porous part of the PEO layer of polytetrafluoroethylene or fluoroparaffins from suspensions, electrolytes, telomeric dispersions has been developed. CC introduced or have the prospect of industrialization in various industries: in the automotive industry, aircraft manufacturing, aerospace engineering, shipbuilding.

Keywords: magnesium, aluminum and titanium alloys, plasma electrolytic oxidation, composite coatings, organofluorine material, corrosion, wear, hydrophobicity.

Сплавы магния, алюминия и титана из всех металлических конструкционных материалов отличаются высокой прочностью наряду с низкой плотностью, пластичностью и легкостью в обработке [1-3]. Именно поэтому они используются в авиационной, автомобильной и электронной промышленности.

В последние десятилетия активно развивается один из наиболее перспективных видов поверхностной обработки металлов и сплавов – метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [4, 5]. Технология ПЭО позволяет формировать антикоррозионные, износо- и теплостойкие керамикоподобные покрытия. Получаемые методом ПЭО слои служат подходящей основой для создания композиционных покрытий (КП), включающих в свой состав фторорганические материалы [6-8].

Разработаны способы создания защитных композиционных покрытий с использованием ПЭО и последующего нанесения на полученный слой фторполимера из суспензий ультрадисперсного политетрафторэтилена [6], теломерных растворов тетрафторэтилена [7] или расплава фторпарафинов [8]. В результате проведенных исследований было установлено, что обработка фторорганическими материалами слоев, сформированных методом ПЭО, позволяет существенно увеличить антикоррозионные и антифрикционные свойства обрабатываемой поверхности изделия. Так для магниевых и алюминиевых сплавов наблюдается снижение токов коррозии на 6 и 4 порядка и износа покрытий на 4 и 2 порядка, соответственно (табл. 1 и 2). Установлено, что формирование КП на титане ВТ1-0 обеспечивает снижение плотности тока коррозии в 50 раз по сравнению с необработанной поверхностью. Формируемые поверхностные слои обладают антифрикционными свойствами. Это позволяет значительно снизить вероятность коррозионного и механического повреждения защитного покрытия в процессе эксплуатации, а, следовательно, повысить его надежность. Внедрение фторорганического материала в состав покрытий позволяет придать поверхности гидрофобные и супергидрофобные свойства (табл. 3). Разработанные композиционные покрытия являются перспективными материалами для различных областей

промышленности, в том числе для самолетостроения и аэрокосмической техники.

Таблица 1 – Основные коррозионные характеристики поверхности с различными видами обработки

Вид покрытия	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	E_c , В
<i>Магнийевый сплав МА8</i>			
Без покрытия	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^3$	-1,61
Базовое ПЭО-покрытие	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^5$	-1,52
Композиционное покрытие	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^9$	-0,95
<i>Алюминиевый сплав АМгЗ</i>			
Без покрытия	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^4$	-0,76
Базовое ПЭО-покрытие	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^6$	-0,63
Композиционное покрытие	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^9$	-0,61
<i>Титан марки ВТ1-0</i>			
Без покрытия	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^6$	-0,34
Базовое ПЭО-покрытие	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^6$	-0,15
Композиционное покрытие	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^7$	0,05

Таблица 2 – Износ поверхности с различными видами обработки

Вид покрытия	Износ, мм ³ /(Н·м)
<i>Магнийевый сплав МА8</i>	
Базовое ПЭО-покрытие	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Композиционное покрытие	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$
<i>Алюминиевый сплав АМгЗ</i>	
Базовое ПЭО-покрытие	$(9,8 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$
Композиционное покрытие	$(1,7 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$
<i>Титан марки ВТ1-0</i>	
Базовое ПЭО-покрытие	$(1,0 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
Композиционное покрытие	$(9,6 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$

Таблица 3 – Смачиваемость поверхности с различными видами обработки

Вид покрытия	Контактный угол, °
<i>Магнийевый сплав МА8</i>	
Базовое ПЭО-покрытие	37 ± 3
Композиционное покрытие	169 ± 3
<i>Алюминиевый сплав АМг3</i>	
Базовое ПЭО-покрытие	48 ± 2
Композиционное покрытие	151 ± 2
<i>Титан марки ВТ1-0</i>	
Базовое ПЭО-покрытие	80 ± 2
Композиционное покрытие	130 ± 3

Литература

1. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. - М. Машиностроение, 1990. - 399 с.
2. Grain Refiner Effect on the Microstructure and Mechanical Properties of the A356 Automotive Wheels / E. Aguirre-De la Torre, U. Afeltra, C. D. Gomez-Esparza, J. Camarillo-Cisneros, R. Perez-Bustamante, and R. Martinez-Sanchez // J. Mater. Eng. Perform. 23, 581–587 (2014).
3. Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion / M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, and L. G. Johansson // Prog. Mater. Sci. 89, 92–193 (2017).
4. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites / S. H. Cui, J. M. Han, Y. P. Du, and W. J. Li // Surf. Coat. Technol. 201, 5306–5309 (2007).
5. Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications / L. Zhang, J. Q. Zhang, C. F. Chen, and Y. H. Gu // Corros. Sci. 91, 7–28 (2015).
6. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface / S. V. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, K. V. Nadaraia, D. V. Mashtalyar, A. S. Gnedenkov, and V. M. Bouzник // Corros. Sci. 111, 175–185 (2016).
7. Protective composite coatings formed on Mg alloy surface by PEO using organofluorine materials / D. V. Mashtalyar, S. L. Sinebryukhov, K. V. Nadaraia, and S. V. Gnedenkov // J. Mater. Sci. Technol. 33, 661–667 (2017).
8. Composite coatings formed using plasma electrolytic oxidation and fluoroparaffin materials / D. V. Mashtalyar, S. V. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, I. M. Imshinetskiy, A. S. Gnedenkov and Bouzник V. M. // J. Alloys Compd., 767, 353–360 (2018).

Особенности применения УФ-ВИД спектроскопии для анализа природы стабилизации D элементов в Al_2O_3

© Т. В. Ларина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5, e-mail: larina@catalysis.ru

Аннотация

Доклад будет посвящен применению метода УФ-Вид спектроскопии для анализа d элементов в растворе и в составе массивных систем, а также в нанесенных кислородсодержащих системах на примере/основе хорошо окристаллизованного и мезопористого Al_2O_3 . Что позволит продемонстрировать все возможности применения данного метода для количественного и качественного анализа электронного состояния и природы стабилизации d элементов на всех стадиях приготовления образцов: от реальных исходных растворов солей металлов через промежуточные соединения до конечных продуктов – материалов различного назначения.

Ключевые слова: *UV-Vis спектроскопия, качественный и количественный анализ, электронное состояние, координационное окружение, d элементы, Al_2O_3 .*

APPLICATION FEATURES OF UV-VIS SPECTROSCOPY TO ANALYZE THE NATURE OF THE STABILIZATION OF D ELEMENTS IN Al_2O_3

T. V. Larina

Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev avenue, 5, e-mail: larina@catalysis.ru

Abstract

The lecture is devoted to application of UV-Vis spectroscopy to analyze d elements in solutions and bulk solids as well as in supported oxygen-containing systems like well-crystallized and mesoporous Al_2O_3 . This allows demonstrating all the potentialities of this method for qualitative and quantitative analysis of electronic state and the nature of stabilization of d elements during sample preparation: from initial solutions of metal salts through intermediate compounds towards final products – materials of various applications.

Keywords: *UV-Vis spectroscopy, qualitative and quantitative analysis, electronic state, coordination environment, d elements, Al_2O_3 .*

UV-Vis spectroscopy is one of unique physical-chemical analytic methods for both qualitative analysis of the materials of various applications and quantitative analysis of the solutions of various concentrations.

In quantitative measurements, the spectroscopy is often used to determine the concentrations of d elements in analyzed probe. It applies diluted solutions or real solutions with a purposeful selection of optical cell thickness for correct probe analysis.

In qualitative analysis, it is usually used to study, first, the electronic state (oxidation and coordination number) and the nature of stabilization of d elements in both bulk and supported heterogeneous oxygen-containing catalysts and, second, optical properties of the materials of various applications like dielectrics and semiconductors, oxygen-containing cathodes, oxides and hydroxides of d elements etc.

UV-Vis spectroscopy allows determining the nature of stabilization of d cations (on the surface or in the support bulk) as well as establishing the forms of cation stabilization (isolated ions, dimers or loosely coupled clusters). Moreover, the method reveals whether the interaction of introduced d element with the support takes place with a formation of new well-crystallized chemical compound, which should be also confirmed by XRD.

However, UV-Vis analysis of complex supported composites requires additional standards at each step of study – from reference solutions to one- or/and two-element oxygen-containing well-crystallized compounds with different crystal structures.

The variety of types of d element's stabilization is demonstrated with Al_2O_3 support as an example since it has spinel structure and contains cations in both octahedral and tetrahedral oxygen coordination. At temperatures higher than 850°C , alumina can form new compounds due to interaction with d elements, which can be used further as standard samples for qualitative UV-Vis analysis. Note that mesoporous Al_2O_3 can stabilize d elements both at the surface and in the pores, like zeolites, which is also recently of great interest for catalytic processes.

Alumina is often used as a support for heterogeneous catalysts of various chemical processes. The key problem in catalysis is to reveal the nature of active site and to find the connection synthesis-structure-properties. Therefore, UV-Vis spectroscopy is the most popular method to study electronic state, the nature of stabilization and types of d element's interaction with the support, since it allows analyzing without sample destruction. Moreover, this method is well-suitable for sample study at all steps of preparation: from solutions through intermediate compounds towards final products – materials of various applications. So, this approach seems economically favorable solution in organization of scientific labs for complex analysis and control of product quality in industry.

"This work was conducted within the framework of the budget project No. 0303-2016-0013 for Boreskov Institute of Catalysis".

ПРИГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ S–Ag₂S–Ag–AgX, X = Cl, Br, I

© Ф.Х. Уракаев¹, Н.В. Хан², Ж.С. Шалабаев², Д.Н. Джарлыкасымова², М.М.

Буркитбаев²

¹ - Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Коптюга, 3. e-майл: urakaev@igm.nsc.ru

² - Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. e-майл: natasha.khan.v@gmail.com

Аннотация

С использованием растворов серы в диметилсульфоксиде (ДМСО), (CH₃)₂SO, и растворов AgNO₃ и NH₄X (X = Cl, Br, I) в ДМСО и воде в интервале температур T = 25÷175°C осуществлен синтез наночастиц. Растворы серы (S) и NH₄X в ДМСО служат прекурсорами для получения наночастиц S (наносера), AgX и Ag₂S (при T > 150°C). Получение наночастиц Ag производится облучением ксеноновой лампой коллоидных систем с AgX–Ag₂S. Изучены свойства наноконпозитов в системе S–AgX–Ag₂S–Ag с целью их применения в технике, биомедицине, сельском хозяйстве и как препаратов для засева облаков (системы с AgI).

Ключевые слова: сера; галогениды аммония и серебра; нитрат и сульфид серебра; вода; диметилсульфоксид; растворы; сольвоотермический синтез; наночастицы; наноконпозиты.

Preparation, Properties and Application of Nanoparticles and Nanocomposites in the System S–Ag₂S–Ag–AgX, X = Cl, Br, I

F.Kh. Urakaev¹, N.V. Khan², Zh.S. Shalabayev², D.N. Zharlykasimova², M. M. Burkitbayev²

¹ - Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Koptyug av., 3, Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

² - Al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi av., 71, Almaty 050040, Kazakhstan

Abstract

Using sulfur solutions in dimethyl sulfoxide (DMSO), (CH₃)₂SO, and solutions of AgNO₃ and NH₄X (X = Cl, Br, I) in DMSO and water in the temperature range T = 25÷175°C, nanoparticles were synthesized. Solutions of sulfur (S) and NH₄X in DMSO serve as precursors for the preparation of S (nanosulfur), AgX and Ag₂S (at T > 150°C) nanoparticles. Ag nanoparticles are obtained by irradiating with xenon lamp of AgX–Ag₂S colloids. The specific properties of the obtained composites in the S–AgX–Ag₂S–Ag system were studied with a view to their application in technique, biomedicine, agriculture, and as preparations for clouds seeding (systems with AgI).

Keywords: sulfur; ammonium and silver halides; silver nitrate and sulfide; water; dimethyl

1. Введение

Наночастицы и нанокompозиты, в частности серы, серебра, галогенидов и сульфида серебра, находят широкое применение в биомедицине, сельском хозяйстве, строительстве, технике, химии и энергетике, связанное, в том числе, экологической и биологической безопасностью серы, серебра и его соединений. Отметим и исключительную роль влияния AgI на атмосферные явления.

В докладе впервые приводятся результаты исследования сольвотермического синтеза нанокompозитов S–AgX–Ag₂S–Ag в системе вода–диметилсульфоксид (ДМСО, (CH₃)₂SO, содержит 41.04% серы, S_{dmsso}; жидкость с плотностью 1.1 г/см³, без цвета и запаха с температурой плавления 19°C, а кипения 189°C; является универсальным биполярным апротонным растворителем. Полученные нанокompозиты были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА; Rigaku MiniFlex 600), Рамановской спектроскопии (комбинационное рассеяние, КР; Solar Spectrum NT–MDT с разрешением 1–4 см⁻¹), и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ; Quanta 200i 3D), укомплектованной EDAX (рентгеновский детектор для элементного анализа состава нанокompозита).

2. Эксперимент

2.1 Материалы, растворы и оборудование. Для водных сред: нитрат серебра (AgNO₃, Sigma Aldrich); галогениды аммония, натрия и калия (NH₄X, NaBr, KI; хч); фиксагалы тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃×5H₂O) и соляной кислоты (HCl, 36,6%). В среде ДМСО: сера (S, осч); ДМСО (хч, LaborPharma). Для водных растворов и промывки образцов использовалась вода, очищенная системой очистки воды Smart2Pure (Thermo Scientific). Синтез композитов проводили в 3-горлой колбе (250 мл) с мешалкой в термостате с силиконовым маслом капельным методом. Концентрации растворов AgNO₃, NH₄X, NaBr и KI, как в воде, так и в ДМСО, составляли 0.1 н. Предварительно нами была измерена растворимость серы в ДМСО в зависимости от температуры T = 25÷175°C, S_S(T), и ее значение после остывания до комнатной температуры (25°C), S_{S0}(T): S_S(25) = S_{S0}(25) = 0.92 г/, а при 175°C стала S_S(175) = 99 г/л и S_{S0}(175) = 14.7 г/л.

Истинно насыщенный раствор серы при $T = 25^\circ\text{C}$: $S_{S_0}(25) \approx 14 \text{ г/л}$.

2.2 Синтез S–AgX в системе вода–ДМСО. Сначала 5 г серы растворяли в 100 мл ДМСО при 125°C . Затем остывший до 25°C раствор фильтровали, а в фильтрат по боковым горлам колбы по каплям добавляли при непрерывном перемешивании водные растворы AgNO_3 и NH_4X , NaBr или KI . После этого полученную суспензию центрифугировали (4000 об/мин, 10 мин). Осажденные композиты сушили при 50°C в течение 12-16 часов. Здесь наносера с размерами $\approx 100 \text{ нм}$ образуется при разбавлении водой растворов $S_{S_0}(T)$.

2.3 Синтез в водной среде на примере S–AgCl–Ag₂S. Известно, что наносера образуется при подкислении растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Стехиометрию рассчитывали по реакциям $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{S}$ и $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3$; $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Ag}_2\text{SO}_3 + \text{S}$; $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Для получения искомого композита берется 2.369 г AgNO_3 , 0.746 г NH_4Cl , 4.65 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и 0.44 мл HCl на 100 мл растворов. При капельном перемешивании растворов происходит образование S–AgCl–Ag₂S. Продукт синтеза осаждали на центрифуге ROTINA 380R (15 мин при 4000 об/мин), промывали водой 2 раза и сушили как в 2.2.

2.4 Синтез закалкой в среде ДМСО на примере S–AgI–Ag₂S. Была изучена возможность сольвотермического синтеза Ag_2S за счет реакции серы в ДМСО (S_{dmsso} , см. **Введение**) с AgNO_3 по валовой схеме $S_{\text{dmsso}} + S_{\text{S}}(T) + 3\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{S} + \text{AgI}$. Реакцию проводили так: в 100 мл ДМСО добавили 1 г серы и колбу при постоянном перемешивании (400 об/мин) нагрели до 160°C ; затем попеременно добавляли исходные растворы AgNO_3 и KI в ДМСО. После AgNO_3 выпадал осадок черного цвета, а после KI – осадок желтого цвета. Затем было проведено быстрое охлаждение реакционной смеси помещением колбы в холодную воду с температурой 5°C . На финише проводили фильтрацию на бумажном фильтре, центрифугирование фильтрата-суспензии, промывку и сушку полученного композита как в предыдущих Разделах.

2.5 Синтез S–AgI–Ag₂S в среде ДМСО без закалки. Процедура была как в Разделе 2.4, за исключением процесса охлаждения: реакционную смесь при

160°C доводили до комнатной температуры в лабораторных условиях.

2.6 Получение композитов в системе S–AgI–Ag₂S–Ag. Суспензии, до стадии центрифугирования, облучали ксеноновой лампой с мощностью 300 Вт 4 часа (до обнаружения линий серебра по данным РФА на образцах осадков центрифугирования облученных суспензий).

3. Результаты и обсуждение

Результаты РФА показывают, что в составе образцов S–AgX–Ag₂S есть линии всех компонентов композита, см. **Рис. 1** на примере S–AgI–Ag₂S. Однако линии S слабые, в том числе из-за наличия аморфной фазы S. Это устраняется измерениями спектров КР и EDAX (**Рис. 2–4**).

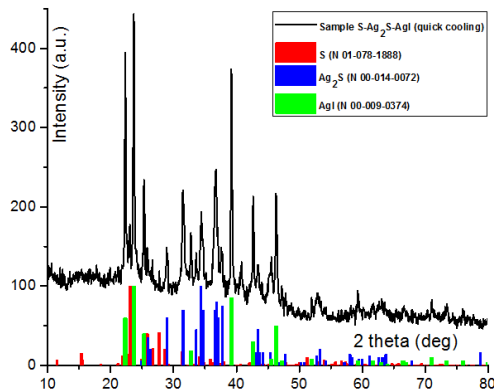


Рис. 1. РФА образца S–AgI(β-фаза)–Ag₂S полученного методом закалки.

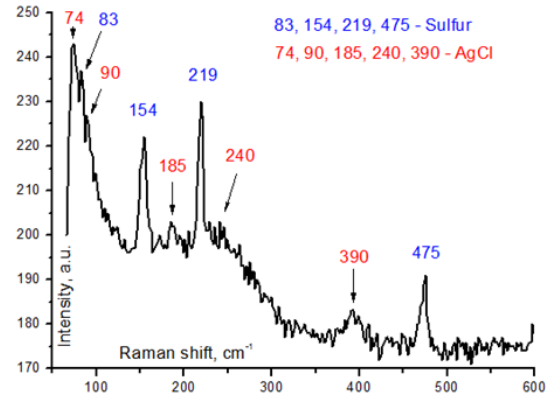


Рис. 2. КР спектры образца S–AgCl: идентификация пиков серы и AgCl.

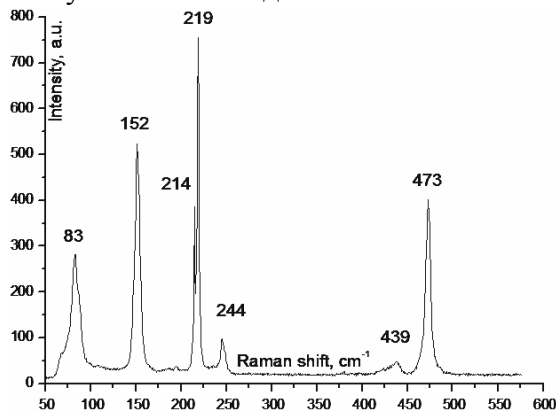


Рис. 3. Идентификация КР спектров S–AgCl–Ag₂S.

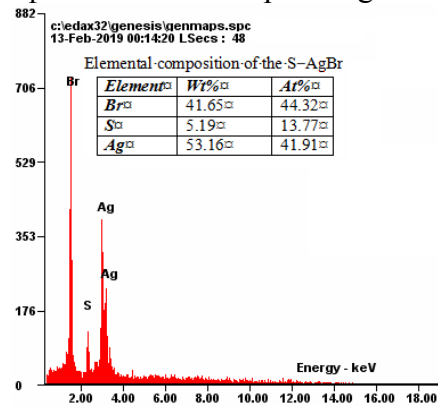


Рис. 4. Элементный состав S–AgBr.

КР спектры S–AgCl (Раздел 2.2) свидетельствуют, что образец представлен характерными пиками S (83, 154, 219, 475 см⁻¹) и AgCl (74, 90, 185, 240, 390 см⁻¹), см. **Рис. 2**. На **Рис. 3** даны КР спектры образца S–AgCl–Ag₂S (Раздел 2.3). Видно, что имеются сильные пики S и слабые (244 и 439 см⁻¹) за счет AgCl и Ag₂S. Аналогичное соответствие волновых чисел было получено для всех компонентов композитов, описанных в Разделах 2.2–2.5.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDAX) подтвердил и численно дополнил данные КР спектроскопии, см. **Рис. 4** на примере Раздела 2.2 для S–AgBr. Как видно, выборка представлена характерными пиками и волновыми плечами элементов композита - Ag (41.91 ат.%), Br (44.32 ат.%) и S (13.77 ат.%). Такие же данные были получены и для композитов Разделов 2.2–2.5.

Морфологию и размер частиц композитов исследовали СЭМ. По снимкам СЭМ, все изученные образцы состоят из микро- и наноразмерных частиц с овальной и сферической формой, а также с гладкой поверхностью, см. для примера **Рис. 5** для S–AgI (Раздел 2.2) и **Рис. 6** для S–AgI–Ag₂S (Раздел 2.5).

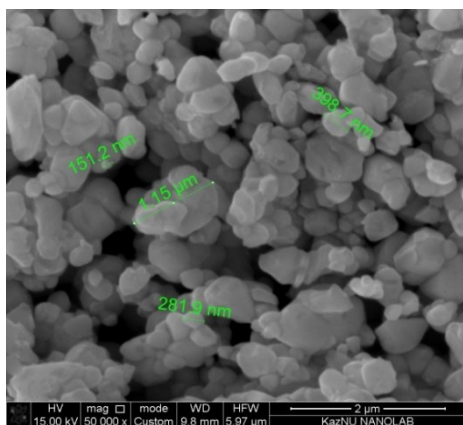


Рис. 5. СЭМ-снимок образца S–AgI из системы вода–ДМСО.

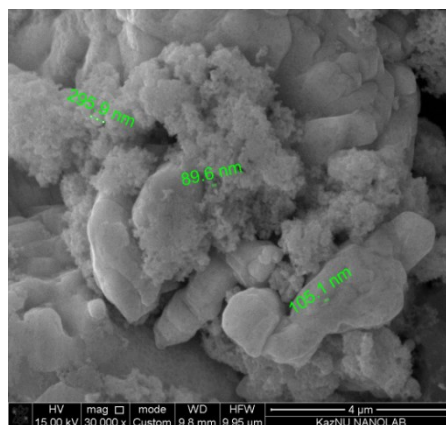


Рис. 6. СЭМ-снимок S–AgI–Ag₂S из растворов в ДМСО без закалки.

4. Выводы

Разработаны сольвотермические методы синтеза композитов S–AgX–Ag₂S в растворах вода–ДМСО. Полученные образцы были исследованы на предмет фазового и элементного состава, морфологии и размеров частиц. Данные РФА, КР и EDAX показали, что композиты представлены названными компонентами. Численные значения элементного состава сильно разнятся в зависимости от выбранной СЭМ-области: светлые участки приписываются AgX–Ag₂S–Ag, а темные – наносере. Диапазон размеров частиц композитов широк и находится в интервале от микро- до нано. Морфология частиц сферическая и овальная.

Исследование поддержано грантами Республики Казахстан (AP05133115; BR05234566), РФФИ (18–05–00434а, 19–45–540003р_а) и Министерством науки и высшего образования РФ.

УДК 544.015.2, 544.032.7, 546.41-185

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© ©

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва,
Ленинские горы, д. 1, стр. 10 e-mail: varya.dolgova@mail.ru

Аннотация

В данной работе исследуются сорбционные свойства ферментативного гидроксиапатита на примере органического красителя конго красный и ионов меди. Также выявляются особенности образования частиц гидроксиапатита и их морфология при ферментативном гидролизе глицерофосфата кальция в присутствии щелочной фосфатазы. Для этого был проведен синтез в присутствии альбумина и ультразвука. Структурные свойства образцов, полученных через разные промежутки времени после начала реакции исследовались методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа. Было показано, что кинетика сорбции красителя и меди подчиняется модели псевдо-второго порядка, а изотерма описывается моделью вида Ленгмюра. Проведено сравнение сорбции на образцах ферментативного и нано-гидроксиапатита. Сделан вывод о том, что по своим сорбционным свойствам ферментативный гидроксиапатит пригоден в качестве носителя медицинских препаратов и радионуклидов.

Ключевые слова: сорбция, гидроксиапатит, ферментативный синтез, кристаллизация, морфология, конго красный, ультразвук.

SORPTION PROPERTIES OF ENZYMATIC HYDROXYAPATITE

V.K. Dolgova, A. V. Gopin, A.L. Nikolaev, A.V. Severin, M.A. Orlova

MSU, Faculty of Chemistry, Russia, 119991, Moscow 1, 1-10 Leninskiye Gory, e-mail: varya.dolgova@mail.ru

Abstract

This paper studies the sorption properties of hydroxyapatite on the example of organic dye Congo red and copper ions. The features of hydroxyapatite particles formation and their morphology during enzymatic hydrolysis of calcium glycerophosphate in the presence of alkaline phosphatase are also revealed. The synthesis was carried out in the presence of albumin and ultrasound. The structural properties of the samples obtained at different intervals after the start of the reaction were investigated by electron microscopy, IR-spectroscopy, x-ray phase analysis. It

was shown that the kinetics of sorption of the dye and copper obeys a pseudo-second order model, and the isotherm is described by a Langmuir type model. The sorption on the samples of enzymatic and nano-hydroxyapatite was compared. It was concluded that according to its sorption properties, the enzymatic hydroxyapatite is suitable as a carrier of medical drugs and radionuclides.

Keywords: sorption, hydroxyapatite, enzymatic synthesis, crystallization, morphology, Congo red, ultrasound.

Целью работы являлось исследование влияния ультразвука и альбумина на морфологию, размеры, фазовый состав и структуру гидроксиапатита, синтезированного ферментативным способом, а также исследование его сорбционных свойств. Ультразвук был выбран в силу его широкого применения в лабораторной практике и медицине, альбумин является распространенной моделью биологических жидкостей. В качестве сорбата в работе использовали конго красный и хлорид меди. Конго красный являлся моделью лекарственного соединения, а хлорид меди – радионуклида. Для сравнения сорбционных свойств в работе использовали нанокристаллический гидроксиапатит [1].

Ферментативным методом были синтезированы образцы гидроксиапатита. В основе этого метода лежит гидролиз глицерофосфата кальция в присутствии щелочной фосфатазы [2]. Было показано, что масса гидроксиапатита, образующегося при ферментативном синтезе, мало изменяется после 6 часов гидролиза, в то время как размер образующихся частиц значительно увеличивается (от 500 до 2000 нм). Это свидетельствует о том, что укрупнение происходит за счёт агрегирования или перекристаллизации частиц.

Из данных рентгенофазового анализа следует, что проведения синтеза кристалличность образцов повышается. Это может происходить как в результате укрупнения первоначально высокодисперсных кристаллических блоков, так и в результате перекристаллизации первично рентгеноаморфных частиц. Тем не менее рефлексы даже препарата с временем синтеза 1 неделя существенно уширены, что может говорить о высокой дефектности синтезированных образцов.

В ИК-спектрах синтезированных образцов (время синтеза 7 дней) наблюдаются характерные пики, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям фосфатных и карбонатных групп. Это дает основание полагать, что синтезированы карбонатные гидроксиапатиты. Возможно, именно с этим отчасти связано уширение рефлексов на рентгеновских дифрактограммах. В ИК-спектрах гидроксиапатита, синтезированного в присутствии альбумина, появляются новые полосы поглощения в областях, которые относятся к поглощению белка.

Существуют различные модели описания кинетики сорбции. Одной из распространенных является кинетическая модель псевдо-второго порядка:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2.$$

где q_t и q_e – значения сорбции в момент времени t и при достижении равновесия соответственно. После интегрирования получаем:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{или} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t.$$

Подобная модель часто используется для описания кинетики сорбции различных красителей на препаратах гидроксиапатита и фосфатов кальция. Линеаризацию проводили в координатах $t/q-t$. Численные результаты аппроксимации сведены в табл. 1. Видно, что и в данном случае кинетика хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка. Следует отметить, что выход на стационарные значения сорбции достигался для наногидроксиапатита существенно быстрее, чем для ферментативного гидроксиапатита. Так для наногидроксиапатита значения сорбции конго красного практически не менялись со вторых суток эксперимента, в то время как для наногидроксиапатита такой момент наступал лишь на тридцатые сутки. Однако значения равновесной сорбции для ферментативного гидроксиапатита практически в два раза превышают аналогичное значение для наногидроксиапатита (табл. 1).

Данные по изотермам сорбции конго красного хорошо описываются изотермой типа Ленгмюра:

$$q_e = \frac{CK_L q_m}{1 + CK_L} \text{ или } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C} + \frac{1}{q_m},$$

где C – равновесная концентрация, q_e – равновесная сорбция, q_m – максимальная сорбция, K_L – постоянная сорбции. Линеаризацию проводили в координатах $1/q-1/C$. Результаты аппроксимации сведены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры аппроксимации кинетических кривых сорбции конго красного на гидроксиапатите по модели кинетики псевдо-второго порядка.

Образец	q_e , мг/г	k_2 , г/мг/мин	R^2
Наногидроксиапатит	53	3600	0,999
Ферментативный гидроксиапатит	116	1300	0,996

Таблица 2. Параметры аппроксимации изотерм сорбции конго красного на гидроксиапатите по модели Ленгмюра.

Образец	q_m , мг/г	K_L , л/мг	R^2
Наногидроксиапатит	50	0,11	0,999
Ферментативный гидроксиапатит	106	0,14	0,995

Данные по кинетике сорбции меди из раствора хлорида меди на различных препаратах гидроксиапатита приведены на рис. 1а. Как и в случае конго красного, выход на стационарные значения сорбции достигается существенно быстрее для наногидроксиапатита (20 минут) по сравнению с ферментативным гидроксиапатитом (>5 часов).

Изотермы сорбции меди из раствора хлорида меди на различных препаратах гидроксиапатита приведены на рис. 1б. Они достаточно хорошо описываются изотермой типа Ленгмюра. Параметры аппроксимации сведены в табл. 3. Значения максимальной сорбции для ионов меди выше в случае ферментативного гидроксиапатита, причем это различие даже несколько больше, чем в случае красителя. Это может быть связано, например, с наличием дефектов в структуре формирующегося гидроксиапатита, которые занимают ионы меди.

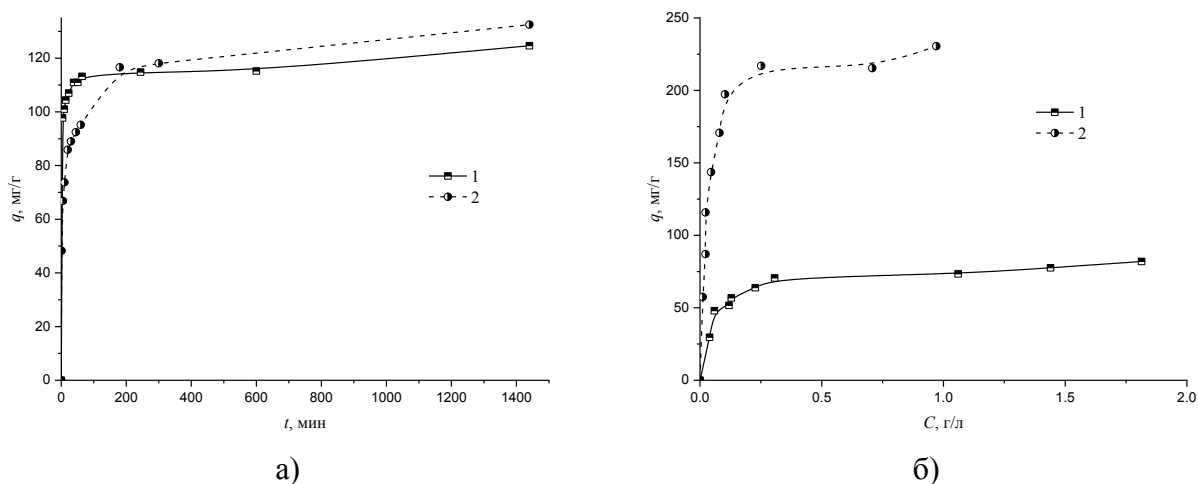


Рис. 1. Кинетика (а) и изотерма (б) сорбции ионов меди наногидроксиапатит (1) и ферментативный гидроксиапатит (2) и линейризация в координатах $1/q-1/C$.

Таблица 3. Параметры аппроксимации изотерм сорбции ионов меди на гидроксиапатите по модели Ленгмюра.

Образец	q_m , мг/г	K_L , л/г	R^2
Наногидроксиапатит	83	15,8	0,931
Ферментативный гидроксиапатит	253	26,6	0,967

Таким образом, сравнительные адсорбционные эксперименты, проведённые на модельных объектах разной природы и размера, показали, что во всех случаях адсорбционная ёмкость ферментативно синтезированного макрогидроксиапатита выше, чем у наногидроксиапатита. Время достижения предельной величины сорбции при использовании ферментативного гидроксиапатита существенно выше, что связано с его пористой структурой. Во всех случаях сорбированные соединения связывались ферментативным ГАП необратимо. Это позволяет рассматривать ферментативно синтезированный гидроксиапатит как перспективный сорбент для лекарственных соединений и радионуклидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 18-08-01197/19 и № 18-03-00432.

Литература

1. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В., Божевольнов В.Е., Рудин В.Н. Двумерно-кристаллический гидроксиапатит // ДАН. 2000. Т. 373, №3. С. 355-358.
2. Yamauchi K., Goda T., Takeuchi N., Einaga H., Tanabe T. Preparation of collagen/calcium phosphate multilayer sheet using enzymatic mineralization // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 5481-5489.

СИНТЕЗ МЕЗОПРОРИСТЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

© ¹М.В. Маслова, ¹Л.Г. Герасимова, ¹Иваненко В.И., ²Белова Е.В.

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты Мурманская область, Академгородок мкр., д. 26а, e-mail maslova@chemy.kolasc.net.ru

²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Аннотация:

Разработан новый метод синтеза фосфатов титана из кристаллических титаносодержащих прекурсоров. Впервые показано, что гетерогенное взаимодействие титановых солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с фосфорной кислотой сопровождается образованием фосфатов титана состава $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Процесс протекает в течение 3-5 часов в мягких условиях без применения специального оборудования. Найдены условия, обеспечивающие получение монофазных продуктов. Новый способ позволяет значительно сократить многостадийность синтеза и количество жидких стоков по сравнению с известными методами и получать фосфаты титана заданного структурного типа при экологически привлекательном методе синтеза.

Ключевые слова: кристаллическая титановая соль, фосфат титана, синтез, ионообменные материалы, сорбция

SYNTHESIS OF THE MESOPOROUS SORBENTS BASED ON TITANIUM COMPOUNDS

¹M.V. Maslova, ¹L.G. Gerasimova, ¹V.I. Ivanenko, ²E.V. Belova

¹Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”; Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity, Murmansk region, akademgorodok 26a, , e-mail maslova@chemy.kolasc.net.ru

²N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of RAS (IPCE RAS), 31/4 Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

Abstract:

New process of preparation of titanium phosphate from solid titanium precursors has been developed. The route of synthesis is based on the reaction of heterogeneous interaction between phosphoric acid and solid precursors ($(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). For the first time, it has shown, that the final products are titanium phosphates of $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ composition. The synthesis lasts 3-5 hours under mild conditions and no special equipment is required. Optimal synthesis conditions which provide obtaining of the pure phases of titanium phosphate have been established. Application of the crystalline titanium precursors allows significant decrease in both the number of synthesis stages and amount of process effluents compared to the known methods and obtain titanium phosphates of required structural type by an environmentally friendly technique.

Keywords: crystalline titanium compounds, titanium phosphate, synthesis, ion-exchange materials, sorption

В последнее время возрос интерес к фосфатам титана (TiP), как ионообменным материалам, способным эффективно очищать водные растворы от радионуклидов, катионов цветных тяжёлых металлов. Все известные способы синтеза TiP основаны на взаимодействии титансодержащих растворов (серно- или солянокислых) с фосфорной кислотой. Температура, кислотность среды, время синтеза являются главными факторами, определяющими структуру и функциональные свойства фосфатов титана [1-3]. Монофазные TiP заданной структуры находят применение не только как сорбенты, но и в качестве катализаторов и материалов для химических источников тока [4-6]. Как правило, синтез таких материалов достаточно сложен, это длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий ведения процесса, большого расхода реагентов, высоких температур, использование автоклавного оборудования и органических темплатов. С этой точки зрения, несомненный интерес представляют новые, более простые варианты их получения. Одним из альтернативных источников титана при синтезе TiP могут служить кристаллические соли титана - аммоний титанил сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА) и оксосульфат титана $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ОСТ), являющиеся продуктами переработки титансодержащего сырья и техногенных отходов. На сегодняшний день данные по синтезу с использованием таких кристаллических солей отсутствуют как в отечественной, так и зарубежной литературе. Решающую роль в этих процессах играет правильный подбор концентрационных параметров твердого и жидкого реагентов. Использование кристаллического прекурсора в качестве источника титана позволяет значительно сократить многостадийность синтеза, использовать разбавленную фосфорную кислоту при стехиометрическом ее расходе и получать фосфат титана заданного структурного типа при экологически привлекательном методе синтеза.

В рамках данных исследований показана возможность получения слоевого фосфата титана состава $\text{Ti}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TiOP) из СТА и кристаллического фосфата титана $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -TiP) с использованием в качестве прекурсора титановой соли ОСТ. Синтез сорбентов проводили следующим образом:

заданное количество титановой соли загружали в раствор фосфорной кислоты, исходя из мольного расхода $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1.5-2$. Суспензию нагревали до 60°C , и при постоянном перемешивании выдерживали в течение 3-5 часов. Концентрация ортофосфорной кислоты составляла 10-50% H_3PO_4 . Сформированный осадок отделяли фильтрованием. В случае использования аммоний-содержащего титанового прекурсора, осадок промывали 0.1N HCl (для удаления аммонийного иона) и водой, при использовании ОСТ –только водой до $\text{pH}=3.0$.

Обнаружено, что природа титанового прекурсора оказывает существенное влияние на формирование состава конечного продукта. Детально исследовано влияние всех значимых параметров синтеза и установлено, что в случае использования СТА, с повышением кислотности среды в продуктах увеличивается мольное отношение $\text{P}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$, обусловленное образованием монофосфата титана и дифосфатного соединения, содержащего гидрофосфат-ион и аммоний замещенную дигидрофосфатную группу. Образование такого соединения связано с координацией катионов аммония оксо-лигандами внутренней координационной сферы титана(IV). Последующая кислотная и водная обработка полифазного осадка приводит к гидролизу и протонированию дифосфатного соединения с образованием $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соотношение вышеуказанных фаз определяется кислотностью исходной реакционной системы. Найдены оптимальные условия (30% H_3PO_4 при мольном расходе $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1.5$, время синтеза 5 ч), обеспечивающие образование твердой фазы, содержащей только $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При взаимодействии ОСТ с 10% H_3PO_4 через 5 ч от начала синтеза осаждается чистая фаза TiOP. Дальнейшее повышение времени синтеза ведет к взаимодействию TiOP с фосфорной кислотой, результатом которого является образование α -TiP согласно уравнению:



Повышение кислотности в реакционной системе способствует образованию полукристаллических продуктов, представляющих собой смесь $TiOP$ и $\alpha-TiP$ фаз. Чем выше концентрация фосфорной кислоты используется на синтез, тем больше доля α -фосфата титана в составе конечного продукта. Чистая фаза кристаллического фосфата титана состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ образуется за 3 часа при использовании 50% фосфорной кислоты и мольном расходе $TiO_2:P_2O_5=1:2$.

Изучены сорбционные свойства полученных монофазных продуктов (табл.).

TiP	Сорбционная способность, мг/г				
	Cs^+	Sr^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
$TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$	187.6	252.4	267.8	404.1	141.2
$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	148.6	109.4	208.7	398.6	136.8

Согласно полученным данным, синтезированные фосфаты титана обладают хорошими сорбционными свойствами. Лучшие результаты получены для катиона свинца. В целом, $TiOP$ фаза обладает лучшими сорбционными свойствами по сравнению с $\alpha-TiP$, что обусловлено как структурой соединения, так и теоретической обменной емкостью, которая составляет 10.2 и 7.76 мг-экв/г, для $TiOP$ и $\alpha-TiP$, соответственно.

Показана возможность селективного извлечения радионуклида цезия с использованием $\alpha-TiP$ из солевых жидких радиоактивных отходов. Исследована сорбционная способность $TiOP$ в сложных многокомпонентных системах и доказано, что селективность сорбента определяется размером гидратированного иона. Организация процесса последовательной сорбции открывает возможность селективного разделения металлов при коллективном их присутствии в растворе. Такой подход позволяет удалять токсичные компоненты и направлять их на захоронение, а очищенные от сопутствующих металлов ценные компоненты концентрировать для последующего использования. Прокалка при 750 °С отработанного сорбционного материала приводит к образованию устойчивых кристаллических соединений, прочно

удерживающих в своей структуре токсичные катионы и обеспечивающих надежную иммобилизацию последних.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522.

Список литературы

1. Serre C., Taulelle F., Ferey G. Rational design of porous titanophosphates // Chem. Commun. 2003. V.5.P. 2755-2765.
2. Clearfield A. Role of ion-exchange in solid-state chemistry // Chem. Rev. 1988. V.88. P.125-148.
3. Maheria K., Chudasama U. Synthesis and characterization of new phases of titanium phosphate and its application in separation of metal // I nd. J. Chem. Tech. 2007. V.14. P.423-426.
4. Bhanja P., Chatterjee S., Patra A. K., Bhaumik A. A new microporous oxyfluorinated titanium(IV) phosphate as an efficient heterogeneous catalyst for the selective oxidation of cyclohexanone // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. V.511. P. 92–100.
5. Zhu Y., Hasegawa G., Kanamori K., Kiyomura T., Kurata H., Hayashi K., Nakanishi K. Nanostructured titanium phosphates prepared via hydrothermal reaction and their electrochemical Li- and Na-ion intercalation properties. // CrystEngComm. 2017. V. 19 (31). P.4561-4570.
6. Lin R., Ding Y. A review on the synthesis and applications of mesostructured transition metal phosphates. // Materials. 2013. N.6. P. 217-243.

НАНОСТЕРЖНИ ЗОЛОТА И ИХ НАНОКОМПОЗИТЫ КАК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ

© М.В. Горбунова¹, В.В. Апяри¹, С.В. Гуторова¹, А.В. Гаршев², П.А.
Волков³,
С.Г. Дмитриенко¹, Ю.А. Золотов^{1,4}

¹ - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/3, e-mail: masha13_1992@mail.ru

² - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/73

³ - Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский вал, 3

⁴ - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31

Аннотация

Изучена возможность использования наностержней золота (НСт) и их нанокompозитов на основе пенополиуретана для определения содержания катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Синтезированы наностержни золота, стабилизированные бромидом цетилтриметиламмония, разработан сорбционный способ получения указанных нанокompозитов. Установлено, что взаимодействие катехоламинов с нитратом серебра в присутствии НСт в растворе или на пенополиуретане приводит к восстановлению ионов серебра и формированию оболочки серебра на поверхности НСт, что сопровождается гипсохромным сдвигом полос поглощения НСт и изменением цвета растворов и композитов. Этот эффект положен в основу определения концентрации катехоламинов. Разработанные способы определения применимы для определения катехоламинов в медицинских препаратах, моче, сыворотке крови.

Ключевые слова: наностержни золота, нанокompозиты, наночастицы «ядро-оболочка», поверхностный плазмонный резонанс, спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, катехоламины.

GOLD NANORODS AND THEIR NANOCOMPOSITES AS SPECTROPHOTOMETRIC REAGENTS FOR DETERMINATION OF CATECHOLAMINES

M.V. Gorbunova¹, V.V. Apyari¹, S.V. Gutorova¹, A.V. Garshev², P.A. Volkov³,
S.G. Dmitrienko¹, Yu.A. Zolotov^{1,4}

¹ - Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow 119991, Russia, e-mail: masha13_1992@mail.ru

² - Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/73, Moscow 119991, Russia

³ - Scientific-Research Institute of Chemical Reagents and Special Purity Chemicals of National Research Center "Kurchatov Institute", Bogorodsky Val, 3, Moscow 107076, Russia

⁴ - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky av., 31, Moscow 119991, Russia

Abstract

The possibilities of using gold nanorods (NRs) and their nanocomposites based on polyurethane foam to determine the content of catecholamines by spectrophotometry and diffuse reflectance

spectroscopy was studied. Gold nanorods stabilized with cetyltrimethylammonium bromide were synthesized, a sorption method was developed for producing the mentioned nanocomposites. Interaction of catecholamines with silver nitrate in the presence of NRs in solution or on polyurethane foam leads to the reduction of silver ions and formation of a silver shell on the surface of NRs, which is accompanied by a hypsochromic shift of the NRs absorption bands and a change in the color of solutions and composites. This effect was used for the determination of catecholamines' concentration. The developed techniques of determination could be used for the determination of catecholamines in medicines, urine, serum.

Keywords: gold nanorods, nanocomposites, "core-shell" nanoparticles, surface plasmon resonance, spectrophotometry, diffuse reflectance spectroscopy, catecholamines.

Благодаря особым оптическим свойствам, обусловленным поверхностным плазмонным резонансом (ППР) и проявляющимся в возникновении интенсивного поглощения в видимой области спектра, наночастицы золота находят широкое применение в химическом анализе для спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения содержания различных веществ. Наличие корреляции между спектром поверхностного плазмонного резонанса наночастиц и их состоянием обеспечивает возможность использования наночастиц в роли своеобразных реагентов при определении химических соединений, способных прямым или косвенным образом влиять на наночастицы. В настоящее время все большее внимание привлекают несферические наночастицы, например наностержни золота, отличительной чертой которых по сравнению со сферическими наночастицами является наличие двух полос поверхностного плазмонного резонанса в видимой области спектра.

Помимо изучения и использования наночастиц как таковых, представляет интерес создание и изучение также нанокомпозитов на их основе, которые в случаях выгодно отличаются по своим аналитическим и эксплуатационным характеристикам, что можно использовать для целей спектроскопии диффузного отражения.

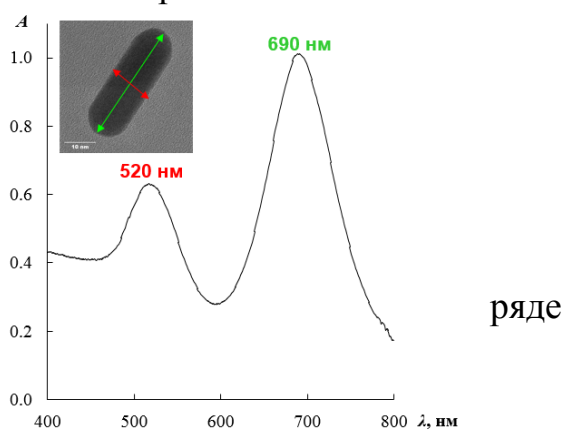


Рис. 6. Спектр поглощения наностержней золота и их микрофотография.

Нами синтезированы и охарактеризованы наностержни золота. В спектре поглощения полученных наностержней наблюдаются два максимума поверхностного плазмонного резонанса при 520 и 650 – 700 нм, отвечающие поперечным и продольным плазмонным колебаниям соответственно (рис. 1).

Известно, что ионы некоторых металлов (Hg^{2+} , Ag^+) способны восстанавливаться под действием некоторых веществ на поверхности наностержней, приводя к изменению спектральных характеристик последних. В данной работе изучено взаимодействие наностержней с катехоламинами в присутствии нитрата серебра. Установлено, что в результате этого взаимодействия серебро восстанавливается катехоламинами на поверхности наностержней и при этом формируются наночастицы типа «ядро-оболочка» на основе золота и серебра. Это сопровождается гипсохромным сдвигом максимумов в спектре ППР и изменением цвета раствора с бледно-розового на ярко-зеленый (рис. 2). Этот эффект использован для спектрофотометрического определения катехоламинов, при этом величину сдвига ($\Delta\lambda$) можно использовать в качестве аналитического сигнала.

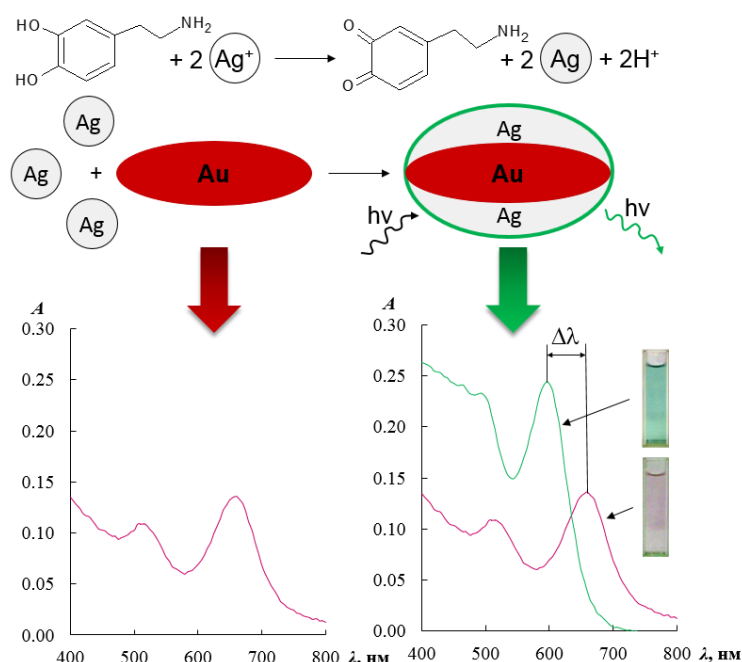


Рис. 7. Предполагаемая схема взаимодействия наностержней золота с катехоламинами в присутствии нитрата серебра.

Разработан сорбционный способ получения нанокompозитов на основе наностержней и пенополиуретана, полученный нанокompозит модифицировали

нитратом серебра с целью последующего использования его для определения катехоламинов. Как и в случае растворов наностержней, при взаимодействии нанокompозитов, модифицированных нитратом серебра, с катехоламинами, происходит гипсохромный сдвиг максимумов ППР и изменение цвета нанокompозитов.

Предложенные способы определения катехоламинов характеризуются хорошей чувствительностью (пределы обнаружения при использовании растворов НСт составляют 0,08 – 0,1 мкМ, при использовании нанокompозитов – 0,3 – 0,4 мкМ), достаточной экспрессностью, простотой аппаратного оформления. В табл. 1 приведены результаты определения индивидуальных катехоламинов в медицинских препаратах и модельных смесях, имитирующих состав препаратов. Хорошее соответствие полученных результатов с данными высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) свидетельствует о правильности разработанных методик.

Коэффициенты чувствительности в уравнениях градуировочных графиков для определения катехоламинов различаются незначительно, это позволяет проводить оценку их суммарного содержания. Методом добавок проведен анализ образцов мочи (табл. 2), методом «введено-найденно» оценена возможность определения катехоламинов в сыворотке крови (табл. 3).

Таблица 1. Результаты определения катехоламинов в медицинских препаратах и модельных смесях (n = 3, P = 0,95)

Название препарата, содержание активного вещества по паспорту	Разработанный способ				ВЭЖХ	
	Коллоидные растворы НСт		Нанокompозиты			
	Найдено, мг/мл	s_r	Найдено, мг/мл	s_r	Найдено, мг/мл	s_r
«Адреналина гидрохлорид» (раствор для инъекций 0,1%), 1 мг/мл	1,0 ± 0,2	0,08	1,0 ± 0,1	0,05	1,00 ± 0,02	0,01
«Допмин» (концентрат для приготовления раствора для инфузий, 40 мг/мл)	40 ± 3	0,03	32 ± 6	0,08	38 ± 3	0,03

Модельная смесь, имитирующая препарат «Норадреналин Агетан» (концентрат для приготовления раствора для внутривенного введения, 2 мг/мл норадреналина тартрата)	2,3 ± 0,4	0,07	–	–	1,9 ± 0,1	0,02
Модельная смесь, имитирующая препарат «Добутамин Адмеда» (раствор для инъекций, 5 мг/мл)	5,0 ± 0,5	0,04	–	–	4,8 ± 0,6	0,05

Таблица 2. Результаты определения катехоламинов (мкМ) в моче с использованием коллоидных растворов НСт, их наноконпозитов и ВЭЖХ

	Образец 1		Образец 2	
С использованием растворов НСт	–		14,0 ± 0,7* (s_r 0,06)	
С использованием наноконпозитов	10,2 ± 0,9 (s_r 0,09) 9,9 ± 0,4* (s_r 0,05)		14,5 ± 0,9 (s_r 0,05) 14 ± 1* (s_r 0,09)	
ВЭЖХ	всего: 10 ± 3 (s_r 0,2)	адреналин: 7 ± 3 норадреналин: 1,4 ± 0,3 дофамин: 0,9 ± 0,7	всего: 14 ± 5* (s_r 0,2)	адреналин: 10 ± 2 норадреналин: 1 ± 1 дофамин: 3 ± 4

* Анализируемые образцы были разбавлены деионизованной водой

Таблица 3. Результаты определения суммарного содержания катехоламинов в сыворотке крови с использованием коллоидных растворов НСт и их наноконпозитов (n = 3, P = 0,95)

Способ анализа	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	s_r
С использованием растворов НСт	0,5	0,5 ± 0,1	0,08
С использованием наноконпозитов	5	4,8 ± 0,3	0,02

Таким образом, продемонстрирована перспективность использования наностержней золота и их композитов в качестве своеобразных нанореагентов для определения катехоламинов в различных объектах методами оптической спектроскопии.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку проекта (грант 18-73-10001). Отдельные эксперименты проведены с использованием оборудования, приобретенного в рамках Программы развития Московского университета.

УДК 669-175.2

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

© Л. И. Леонтьев ¹, В. Л. Лисин ¹, В. А. Костылев ², С. А. Петрова ¹

¹ Институт металлургии УрО РАН, 620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.
e-mail: lis@imet.mplik.ru

² ООО «Технологии тантала», 624096, Россия, г. Верхняя Пышма, Успенский просп., 131.
e-mail: npp-nauka@yandex.ru

Аннотация

Представлены способы получения наноразмерных и ультрадисперсных металлических и композиционных порошков для различных прикладных задач.

Ключевые слова: *наноразмерные и ультрадисперсные металлические порошки, электрохимическая технология, химические транспортные реакции, порошки карбидов, боридов и силицидов металлов, порошки для аддитивных технологий.*

PRODUCTION OF NANOSCALE AND ULTRAFINE METAL AND COMPOSITE POWDERS FOR VARIOUS APPLICATIONS

L. I. Leontiev ¹, V. L. Lisin ¹, V. A. Kostilev ², S. A. Petrova ¹

¹ Institute of Metallurgy UB RAS, 101 Amundsen str., Ekaterinburg, 620016,
Russia, e-mail: lis@imet.mplik.ru

² 'Tantalum Technologies' Ltd., 131 Uspenskii av., Upper Pyshma, 624096,
Russia, e-mail: npp-nauka@yandex.ru

Abstract

Methods for producing nanoscale and ultrafine metal and composite powders for various applications are presented.

Keywords: *electrochemical technology, nanoscale and ultrafine metal powders, chemical transport reactions, powders of metal carbides, borides and silicides, powders for additive technologies.*

Создание качественно новых функциональных материалов является одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Институт металлургии УрО РАН совместно с ООО «Технологии тантала» занимается разработкой

технологий и получением наноразмерных и ультрадисперсных металлических и композиционных порошков различного назначения. Для удовлетворения потребностей современной электронной промышленности были разработаны электрохимические технологии производства металлического порошка тантала из пентахлорида тантала и металлического тантала и агломерации нанокристаллических бездефектных порошков тантала конденсаторного сорта.

Суть технологии получения нанокристаллических порошков тантала электрохимическим способом [1-3] заключается в создании таких условий протекания электрохимического процесса, при которых восстановление металлов происходит в объеме электролизной ванны, а не только на поверхности катода или в прикатодном диффузионном слое [4-6]. Варьирование плотности тока и температуры позволяет получать порошки разного размера [7]. В качестве расходуемого сырья используется танталовый анод с содержанием тантала не менее 99,92%. Электролитом служит расплавленная смесь хлоридов натрия и калия. Химическая чистота получаемых порошков 99,98%. Из полученного порошка на ОАО «Элеконд» были изготовлены и опробованы опытные партии конденсаторов. Технические характеристики изготовленных конденсаторов соответствовали или превышали уровень зарубежных аналогов.

Дальнейшие исследования показали, что по разработанной технологии электрохимического получения металлических порошков, можно производить практически любые металлические порошки различной крупности – от 10 нм до десятков микрон с содержанием основного компонента до 99,99%. На рис.1 представлены микрофотографии порошков тантала, вольфрама, никеля и циркония, полученных нами по данной электрохимической технологии [10].

Основные преимущества электрохимической технологии перед другими известными технологиями заключаются в следующем: 1) высокая чистота получаемых порошков; 2) варьирование гранулометрического состава и микроструктуры порошков в широком диапазоне; 3) низкая себестоимость

продукции; 4) практически безотходное производство; 5) компактность всего производства, возможность автоматизации.

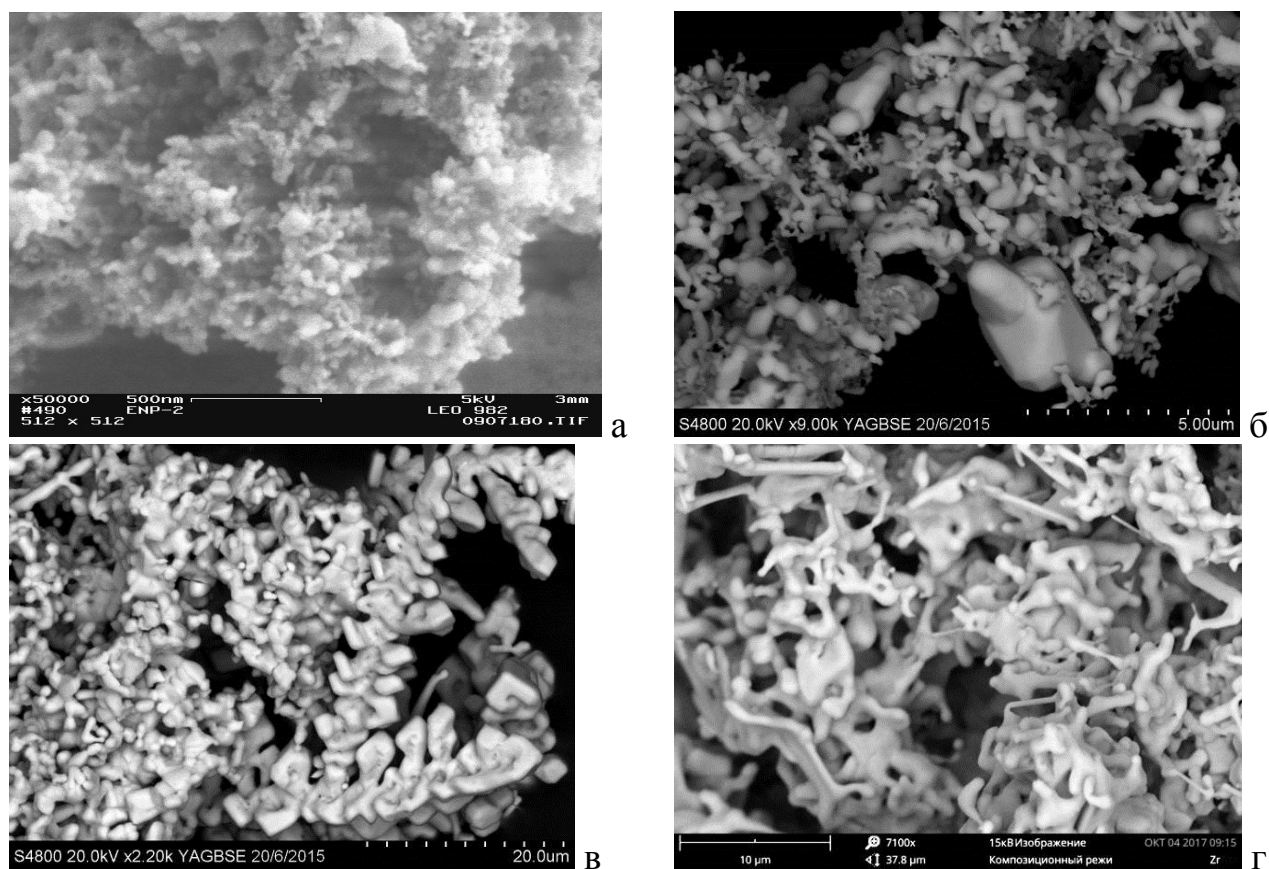


Рисунок 1. Микрофотографии порошка Ta (а), W (б), Ni (в), Zr(г)

Следующим шагом в развитии и совершенствовании разработанной технологии стало получение сложных металлических порошковых смесей заданного брутто состава путем электролиза сплава искомого состава. В дальнейшем при создании композитов типа «карбид тугоплавкого металла в сложной металлической матрице» это позволило в качестве матрицы использовать порошок, полученный электрохимическим способом из сплава требуемого состава [11].

Еще одним направлением исследований стало производство новых функциональных материалов, применяемых для изготовления изделий по аддитивным технологиям. В частности, создание порошковых композиционных материалов функционального назначения, содержащих карбиды, бориды и силициды металлов, которые предполагается использовать для изготовления

режущего инструмента; создания изделий методом лазерного прототипирования; нанесения в качестве защитных износ- и жаростойких покрытий различными методами (лазерная наплавка, плазменное напыление). Для этого была разработана новая промышленно ориентированная бестоковая технология синтеза высокочистых ультрадисперсных и нанокристаллических порошков карбидов, боридов и силицидов металлов в ионных расплавах, совместившая электрохимический процесс объемной кристаллизации нанопорошков с процессом химических транспортных реакций [12,13]. Подробно механизм переноса изложен в многочисленных публикациях, например [5]. При таком процессе гранулометрический состав карбидов всегда задается исходным размером порошка карбидообразующего элемента. Если же создать условия, при которых происходил бы перенос карбидообразующего металла в атомарном виде на углерод, то гранулометрический состав порошков карбидов будет задаваться размерностью частиц углерода. Это значительно упрощает задачу производства нанопорошков карбидов, поскольку наноразмерный порошок углерода промышленно производится. Для реализации процесса транспортировки карбидообразующего металла на углерод нами было использовано давно известное явление направленного самопроизвольного переноса металлов их ионами через ионный расплав без электролиза [5]. Были наработаны опытные партии стехиометричных нанопорошков TiC, WC, TaC, NbC, ZrC, Al₃C₂, Cr₃C₂.

Кроме того, был разработан электрохимический способ плакирования частиц карбидов тугоплавких металлов одним или несколькими слоями металла, что позволяет решить проблему смачиваемости карбидов определенными металлами или сплавами и создания связки, способной релаксировать напряжения, передавать нагрузку на карбидные частицы и обеспечивать торможение в развитии трещин при разрушении карбидов. В результате совмещения электрохимического процесса объемной кристаллизации нанопорошков и процесса химических транспортных реакций были получены наноразмерные и субмикронные карбиды TaC, WC и TiC, а также диборид

титана TiB_2 , плакированные одним или несколькими слоями металлов. Выбор металлов для плакирования определяется конечным назначением порошка.

Полученные композиционные порошки, содержащие карбиды тугоплавких металлов, были опробованы в технологии лазерной наплавки для получения износостойких покрытий. Проведенные ООО НТО «ИРЭ-Полус» испытания показали, что полученные порошки соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к порошкам для лазерной наплавки, и могут быть использованы для повышения механических свойств покрытий (таких как твердость и износостойкость).

Еще одним из перспективных направлений применения нанопорошков карбидов и боридов металлов является их использование в качестве модификаторов при литье сплавов с целью получения эффекта дисперсного упрочнения [14]. В настоящее время нами проводятся работы по разработке лигатур на основе алюминия для модифицирования литейных алюминиевых сплавов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Леонтьев Л. И., Костылев В. А., Чебыкин В.В., Каримов Р. С., Панов Г. А. Электрохимическая технология производства нанопорошков металлов. // Сб. тезисов 3-й Всероссийской конференции по наноматериалам, Нано-2009, Екатеринбург, Россия, 20-24.04.2009, с.65
2. Костылев В. А., Леонтьев Л. И., Лисин В. Л., Петрова С. А. Патент RU 2397279 С1, ИБ №23 20.08.2010
3. Костылев В. А., Леонтьев Л. И., Лисин В. Л., Петрова С. А. Патент RU 93805 U1, ИБ №13 10.05.2010
4. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 99с.
5. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 117 с.
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. - М.: Техносфера, 2005. - 336 с.

7. Барабошкин А. Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей. - М.: Наука, 1976. – 279 с.
8. Старостин С. П., Леонтьев Л. И., Костылев В. А., Лисин В. Л., Захаров Р. Г., Петрова С. А. Нанокристаллические порошки тантала конденсаторного сорта. // Бутлеровские сообщения 21(9) 44-49 (2010).
9. Старостин С. П., Леонтьев Л. И., Костылев В. А., Лисин В. Л., Захаров Р. Г., Петрова С. А. Микроструктура и функциональные характеристики анодов танталовых конденсаторов нового поколения. // Бутлеровские сообщения, 21(9) 37-43 (2010).
10. Вараксин А. В., Лисин В. Л., Костылев В. А., Леонтьев Л. И., Захаров Р. Г., Петрова С. А. Получение наноразмерных и ультрадисперсных порошков металлов и их карбидов электрохимическим способом. // Бутлеровские сообщения, 37(1) 76-83 (2014).
11. Ильющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. - М.: Наука, 1991. - 176с.
12. Леонтьев Л. И., Лисин В. Л., Петрова С. А., Костылев В. А., Вараксин А. В. Патент RU 2661164 С1, ИБ №20 12.07.2018 Способ электрохимического получения порошков боридов металлов (варианты)
13. Леонтьев Л. И., Лисин В. Л., Петрова С. А., Костылев В. А., Вараксин А. В. Патент RU 2639797 С1, ИБ №36, 22.12.2017 Способ получения порошка карбида
14. Бородянский К. Б., Зиниград М. И., Леонтьев Л. И. Исследование модификации сплавов наноматериалами. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 60(11) 897-903 (2017).

Разработка текстурованных металлических лент-подложек для эпитаксиального нанесения многослойных функциональных композиций

© В.М. Счастливцев

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: Schastliv@imp.uran.ru*

Технология производства многослойных материалов, в частности сверхпроводящих керамик, нанесенных на текстурированную металлическую ленту (ВТСП-ленты 2-го поколения, в недалеком будущем изменит облик электроэнергетики. Благодаря особым электрофизическим свойствам, ВТСП-ленты 2-го поколения позволяют создавать уникальные по характеристикам силовые кабели, ограничители тока, трансформаторы, моторы, генераторы, накопители энергии, магниты. Сверхпроводящее оборудование отличается высокой мощностью, компактностью, экономичностью, и, что в последнее время приобрело особую актуальность, не оказывает вредного влияния на окружающую среду.

В ИФМ УрО РАН работы в этом направлении ведутся с 2000 г. Показана принципиальная возможность реализации совершенной кубической текстуры в тонкой ленте из бинарных и тройных сплавов ГЦК-металлов, в частности, никеля и меди, что открывает перспективу их использования в качестве эпитаксиальных подложек в технологии производства ВТСП-ленты 2-го поколения [1-4].

Определены оптимальные режимы отжига, позволяющие получить в исследованных сплавах совершенную биаксиальную текстуру, близкую к монокристаллической, с содержанием кубических зерен $\{001\} \langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ на поверхности текстурованной ленты более 99%.

Проведены термогравиметрические исследования всех исследованных никелевых и медных сплавов. Установлено, что наилучшими антикоррозионными свойствами при повышенных температурах (600-700°C) из всех исследованных никелевых сплавов обладает сплав Ni-3.2%Mo, а среди медных – сплав Cu-40%Ni-1.2%Cr. Преимуществом медных сплавов по сравнению с никелевыми является их немагнитность при рабочей температуре ВТСП.

1. Счастливцев В.М., Устинов В.В., Родионов Д.П., Соколов Б.К., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Носов А.П., Сазонова В.А., Васильев В.Г., Владимирова Е.В., Абальшев А., Гиерловский П., Левандовский С., Шимчак Х. Эпитаксиальные подложки из сплавов никеля с острой кубической текстурой для ленточных высокотемпературных сверхпроводников. Доклады АН. 2004. Т.395. №3. С.339-342.
2. Счастливцев В.М., Гервасьева И.В., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В., Досовицкий Г.А., Бледнов А.В., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р., Сивков М.Н., Штырлов А.С. Ленточные эпитаксиальные подложки из сплавов Ni-Pd и Ni-W-Pd для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения // Доклады АН. 2007. Т.412, №3, с.361-364.
3. Счастливцев В.М., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В., Акшенцев Ю.Н., Егорова Л.Ю., Суаридзе Т.Р. Создание совершенной кубической текстуры при холодной прокатке и отжиге в тонких лентах из сплава медь-иттрий // ДАН. 2016. Т. 467. № 1. С. 33-35.
4. Счастливцев В.М., Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Суаридзе Т.Р., Егорова Л.Ю. Текстурованные ленты-подложки из тройных сплавов на основе константана Cu-40%Ni-Me для эпитаксиального нанесения буферных и сверхпроводящих слоев // ДАН. 2016. Т. 469. № 2. С. 181-184.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

© Ю.В. Карсакова, Т.И. Тихомирова

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1/3, 119991, Москва, Россия.*

E-mail: julia.karsakova@ya.ru

Аннотация

Предложен способ получения магнитных нанокomпозитных сорбентов, основанный на сорбции магнитных наночастиц (МНЧ) Fe_3O_4 , на гидрофобизированных кремнеземах с различными структурными характеристиками. Установлено, что сорбция МНЧ из метанола при их концентрации 2.8 мг/мл позволяет получать магнитные сорбенты наиболее чувствительные к внешнему магнитному полю. Изучено влияние внедрения наночастиц Fe_3O_4 в матрицу сорбентов на их сорбционную способность.

***Ключевые слова:** нанотехнологии, нанокomпозиты, наночастицы магнетита, гидрофобизированные кремнеземы, спектроскопия диффузного отражения, анионные пищевые красители.*

PREPARATION AND THE PROPERTIES OF NEW NANOCOMPOSITE MAGNETIC SORBENTS BASED ON HYDROPHOBIZED SILICA

I.V. Karsakova, T.I. Tikhomirova.

*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory 1/3, 119991,
Moscow, Russia.*

E-mail: julia.karsakova@ya.ru

Abstract

A method for producing magnetic nanocomposite sorbents based on sorption of Fe_3O_4 nanoparticles on hydrophobised silica with different structural characteristics was proposed. It was found that the sorption of MNPs from methanol at a concentration of 2.8 mg / ml makes it possible to obtain magnetic sorbents most sensitive to an external magnetic field. The effect of the incorporation of Fe_3O_4 nanoparticles into the sorbent matrix on their sorption capacity was studied.

***Keywords:** nanotechnology, nanocomposites, magnetite nanoparticles, hydrophobic silica, diffuse reflectance spectroscopy, anionic food dyes.*

В последние годы применение наноматериалов в качестве сорбентов для выделения и концентрирования различных соединений привлекает внимание исследователей. Среди прочих выделяются магнитные наноматериалы на основе магнетита (Fe_3O_4), бесспорным достоинством которых является возможность управлять их перемещением с помощью внешнего постоянного магнитного поля [1].

В настоящее время синтезировано много магнитных наноматериалов, которые можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся сорбенты со структурой «ядро-оболочка», которые получают нековалентной или ковалентной иммобилизацией на поверхности магнитных наночастиц (МНЧ) оксидов железа различных неорганических или органических соединений. Ко второй группе – нанокompозитные углеродные или полимерные материалы, содержащие инкапсулированные магнитные наночастицы [2, 3]. Получение таких нанокompозитов осуществляется проще и заключается во внедрении наночастиц оксидов железа в немагнитные матрицы. Полученные таким образом сорбционные материалы сочетают сорбционные свойства исходных материалов с возможностью отделения сорбента от раствора при помощи магнитного поля.

Представляет интерес изучить возможность получения магнитных сорбентов на основе гидрофобизированных кремнезёмов (ХМК- C_{16}), модифицирование которых может придать им новые свойства и расширить область их применения для разработки новых схем пробоподготовки различных объектов.

Для проведения исследования синтезированы наночастицы Fe_3O_4 и магнитные сорбенты на основе ХМК- C_{16} с различными структурными характеристиками. Исследованы влияние растворителя и концентрации МНЧ на сорбцию магнетита. Установлено, что сорбция МНЧ из метанола при их концентрации 2.8 мг/мл позволяет получать магнитные сорбенты наиболее чувствительные к внешнему магнитному полю.

Методом динамического рассеяния света определен ζ -потенциал наночастиц магнетита диспергированных в метаноле, воде и этаноле. Для магнитных

наночастиц Fe_3O_4 с концентрацией 0.6 мг/мл в метаноле (5-кратное разбавление исходной концентрации 2.8 мг/мл) ζ -потенциал составил +20.8 мВ, а при 10-кратном разбавлении (0.28 мг/мл) +13.8 мВ, в то время как в воде и этаноле при концентрации 0.6 мг/мл ζ -потенциал равен $-10,2$ и $+0,3$ мВ соответственно.

Синтезированные магнитные сорбенты ХМК- C_{16} -100/ Fe_3O_4 и ХМК- C_{16} -250/ Fe_3O_4 являются суперпарамагнитными, намагниченность насыщения сорбентов составила 0.8 и 1.1 э.м.е./г соответственно.

Магнитные свойства сорбентов зависят от содержания магнетита в фазе сорбента. Содержание МНЧ в фазе сорбента определяли после растворения магнетита в 1 М растворе соляной кислоты спектрофотометрическим методом. Полученные в оптимальных условиях образцы сорбентов содержат 0.4 – 0.5% общего железа.

Проведено исследование пористой структуры и определена удельная поверхность исходных и магнитных сорбентов. Модифицирование магнетитом практически не приводит к изменению удельной поверхности и объема пор сорбентов.

Исследована устойчивость магнитных сорбентов в зависимости от значения рН водного раствора. Установлено, что полученные сорбенты устойчивы в диапазоне рН 2.9 – 7.0.

Проведено сравнительное изучение сорбции анионного красителя «Зеленый прочный» (ЗП) на ХМК- C_{16} и магнитных сорбентах на их основе (ХМК- C_{16} / Fe_3O_4). Установлено, что модифицирование гидрофобизированных кремнезёмов со средним диаметром пор 10 и 25 нм (ХМК- C_{16} -250, ХМК- C_{16} -100) не изменяет их сорбционную способность. Сорбция ЗП заметно уменьшается на сорбенте с меньшим диаметром пор (6 нм) ХМК- C_{16} -60/ Fe_3O_4 . [4].

На основании сравнительного изучения сорбции анионных азокрасителей: Желтого «солнечный закат», Тартразина и Понсо-4R на ХМК- C_{16} и ХМК- C_{16} / Fe_3O_4 в виде ионных ассоциатов с бромидом цетилтриметиламмония (рН 6, $c_{\text{ЦТАБ}} = 4.6 \cdot 10^{-4}$ М) установлено, что магнитные сорбенты проявляют меньшую

сорбционную способность по сравнению с исходными сорбентами. Модифицирование сорбентов магнетитом может уменьшать диаметр пор сорбента, что, вероятно, может вызвать стерические затруднения при сорбции частиц большого размера. По эффективности сорбционного извлечения красителей магнитные сорбенты можно расположить в ряд: ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ > ХМК-С₁₆-250/Fe₃O₄ > ХМК-С₁₆-500/Fe₃O₄.

Установлено, что десорбция красителей наиболее эффективна при использовании этанола. В отличие от сорбции, десорбция в случае магнитных сорбентов проходит более эффективно по сравнению с исходными матрицами.

Поскольку модифицирование магнетитом гидрофобизированных кремнеземов приводит к ухудшению эффективности сорбции больших по размеру молекул ионных ассоциатов красителей, было проведено сравнительное изучение сорбции 2,4-динитрофенола на исходных и модифицированных магнетитом гидрофобизированных кремнеземах. Показано, что извлечение на ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ и ХМК-С₁₆-60/Fe₃O₄ сопоставимо или эффективнее, чем на исходных сорбентах: коэффициенты распределения равны $1.5 \cdot 10^2$ и $1.4 \cdot 10^2$ см³/г соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что сорбционные свойства гидрофобизированных кремнеземов, модифицированных МНЧ, зависят как от структурных параметров кремнеземной матрицы, так и размеров сорбатов.

Список литературы

- [1] Giakisikli G., Anthemidis A.N. // *Anal. Chim. Acta*, 2013, V. 789, P. 1-16. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.021.
- [2] Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. // *J. Analyt. Chem.*, 2016, V. 71, No 4, P. 321-348. DOI: 10.1134/S1061934816040079.
- [3] Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. // *J. Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, V. 406, P. 377-399. DOI: 10.1007/s00216-013-7302-6.
- [4] Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И. // *Сорбцион. и хроматогр. процессы*. 2018. Т. 18. № 6. С. 845-852. DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/612.

УДК539.2:(546.824-31+546.831.4-31+543.424.2)

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МИКРОТРУБКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДОПИРОВАННЫЕ ИТТРИЕМ

© **В.В. Железнов, А.Ю. Устинов, А.В. Герасименко, В.Г. Курявий,
Ю.В. Сушков**

Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия
Владивосток, д. 159. E-mail: zheleznov_serгей@mail.ru

Аннотация

Разработан темплатный золь-гель синтез наноструктурированных композитных материалов на основе TiO_2 , допированных оксидом иттрия. Показано, что использование углеродного темплата позволяет получать материалы, сформированные в виде микроразмерных трубок, диаметром $\sim 2-5$ мкм, длиной $\sim 10-300$ мкм. Микротрубки построены из наночастиц со структурой анатаза, диаметром 2-6 нм. Морфология и структура композитов исследованы с использованием методов рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей микроскопии, КР-спектроскопии. Показано, что допирование оксидов титана иттрием сдерживает рост наночастиц анатаза. Отмечена корреляция сдвига КР-линий с концентрацией допирующих добавок. Сдвиг линий КР спектра связан с размерным эффектом. Выдвинуто предположение об образовании структуры ядро – оболочка, где ядро - наночастица анатаза, а оболочка состоит из аморфной окиси допанта.

***Ключевые слова:** диоксид титана, допирование иттрием, наноструктурированные микротрубки, темплатный золь-гель синтез.*

NANOSTRUCTURED TiO_2 -BASED MICROTUBES DOPED WITH YTTRIUM

**V.V. Zheleznov, A.Yu. Ustinov, A.V. Gerasimenko, V.G. Kuryaviy,
Yu.V. Sushkov**

Institute of chemistry FEB RAS, 690022, Russia, Vladivostok, prospect 100-letiya Vladivostoka
159. E-mail: zheleznov_serгей@mail.ru

Abstract

Template sol-gel route has been developed to prepare nanostructured composite materials based on TiO_2 doped with yttrium. Application of carbon template has been shown to provide microsized tubes with the diameter of 2-5 μm and length of 10-300 μm . Microtubes are composed of anatase

nanoparticles (size of 2-6 nm). Morphology and structure of the composites have been studied by the means of XRD, SEM, TEM, and Raman spectroscopy. Doping titanium dioxide with yttrium has been shown to suppress the growth of anatase nanoparticles. Shift of Raman spectral lines correlates with dopant concentration and depends on size effects. A hypothesis on core-shell structure formation is suggested, where the core is anatase nanoparticle and shell is the amorphous dopant oxide.

Keywords: *titania, yttrium doping, nanostructured microtubes, template sol-gel synthesis.*

Наноразмерные оксиды титана допированные различными элементами широко используются как сорбенты, как фотокатализаторы, как материалы применяемые в возобновляемых источниках энергии. [1-3] При этом во всех обзорах отмечена зависимость свойств от методов синтеза. Золь-гель метод получения наноразмерных оксидов титана позволяет получать наночастицы титана, допированные различными элементами в широком диапазоне концентраций допанта. Однако обращение с наноразмерными частицами вызывает значительные затруднения при «мокром» синтезе (отделение от маточных растворов и растворов промывки) и при обращении с готовыми материалами за счет агрегации наночастиц. Наноструктурированные материалы, полученные с использованием темплатного золь-гель синтеза, имеют ряд преимуществ. При наноразмерах частиц, материалы имеют дополнительное микро структурирование, что облегчает обращение при синтезе, сохраняет пористую структуру, позволяет проводить дополнительное модифицирование поверхности композитов.

Ранее нами был разработан темплатный золь-гель синтез наноструктурированных композитных материалов на основе TiO_2 , допированных различными оксидами (ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , WO_3). При этом в зависимости от условий синтеза и используемого допанта, наблюдалось образование различных структур - или композиты со структурой ядро-оболочка, или допант встраивался в кристаллическую структуру наночастиц анатаза [4]. В продолжение этих работ проведен синтез и исследование

строения наноструктурированных оксидов Ti допированных оксидом иттрия, результаты которых представлены в настоящей статье.

Исследование морфологии образцов оксидов Ti, допированных иттрием показало, что использование углеродного темплата позволяет получать материалы, сформированные в виде микроразмерных трубок, диаметром ~2-5 мкм, длина которых лежит в диапазоне 10–300 мкм. Микротрубки построены из наночастиц (НЧ) со структурой анатаза, диаметром 4–15 нм (рис. 1). Длина микротрубок, их внешний и внутренний диаметр, размер НЧ изменяется в зависимости от содержания Y₂O₃ и температуры обработки образцов.

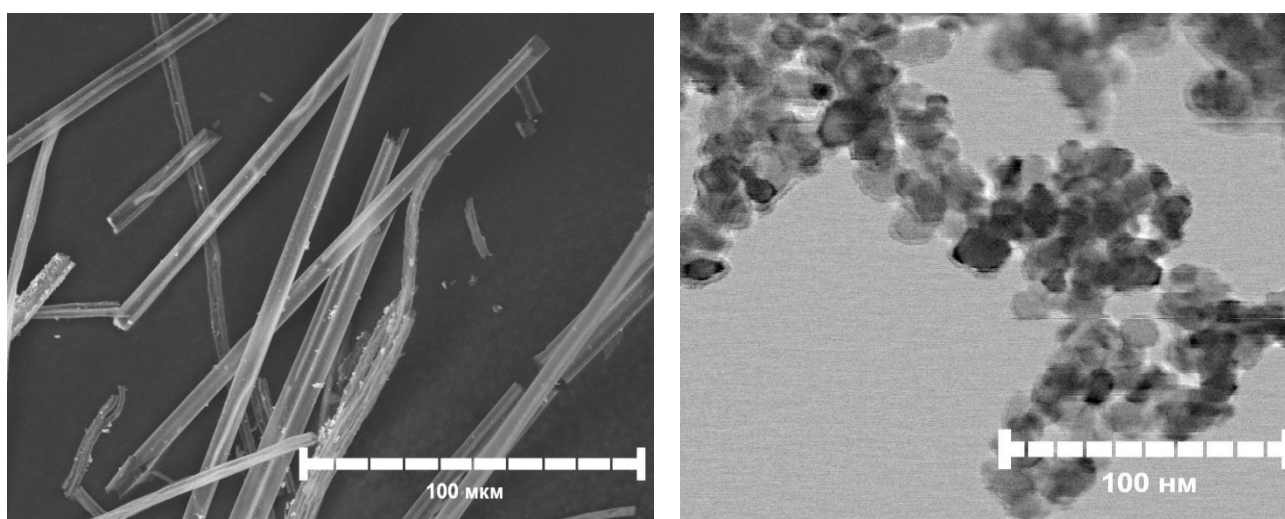


Рисунок 1. Микротрубки оксидов титана, допированных иттрием.

Оценка параметров элементарной ячейки анатаза и размеров наночастиц в композите, рассчитанные с использованием метода Вильямсона-Холла [5] представлены в таблице 1. Композиты допированные Y состоят из более мелких наночастиц, чем допированные Zr и Hf (5–15 нм).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки анатаза, оценка размеров нанокристаллитов.

Y ₂ O ₃ , масс. %	TiO ₂ , масс. %	SiO ₂ , масс. %	Параметры элементарной ячейки			Размер кристаллита, нм
			a, Å	b, Å	c, Å	
0	96,6	3,4	3,779	3,779	9,51	17,4
0,9	95,3	2,5	3,777	3,777	9,43	5,3
1,7	93,8	3	3,749	3,749	9,42	3,4
3,2	93,8	3	3,779	3,779	9,43	4,1

Параметры элементарной ячейки анатаза при допировании оксидов Титрием не зависят (в пределах ошибки метода) от концентрации допанта, но размер нанокристаллита значительно меньше, чем в не допированном образце (таблица 1).

Анализ КР- спектров образцов с различным содержанием Y_2O_3 , так же не выявил присутствие допанта, в зарегистрированных спектрах присутствуют только пики характерные для TiO_2 со структурой анатаза. Три пика колебаний Eg, один пик B1g и пик являющийся комбинацией мод A1g и B1g. Положение максимумов пиков с увеличением содержания допирующего оксида Y_2O_3 изменяется в сторону больших частот. Такой эффект возникает из-за нарушения периодичности кристаллической решетки, вследствие малых размеров кристаллитов, и называется квантово-размерный эффектом, и позволяет оценить средний сферический размер нанокристаллитов (таблица 2) [6]. Расчеты по данным КР-спектроскопии показали уменьшение размеров наночастиц с увеличением концентрации допанта.

Таблица 2. Положение максимумов в КР спектрах анатаза и рассчитанный размер нанокристаллитов.

Y_2O_3 , масс. %	$\nu(Eg)$, cm^{-1}	$\nu(A1g \text{ и } B1g)$, cm^{-1}	$\nu(B1g)$, cm^{-1}	$\nu(Eg)$, cm^{-1}	$\nu(Eg)$, cm^{-1}	Размер кристаллита, нм
0	638,2	516,0	396,1	197,8	144,7	15
0,9	637,8	516,2	396,4	197,8	145,2	12
1,7	639,0	517,2	398,4	197,5	145,5	9
3,2	639,2	519,1	400,4	198,3	146,6	7

Анализ поверхности и пористости композитов методом физической низкотемпературной сорбции азота показал, что для допированных образцов наблюдается развитая поверхность 80-110 m^2/g . Преобладают мезо- и макропоры размером от 10 до 150 нм, но при этом присутствуют поры 5-6 нм. Y-допирование сопровождается уменьшением объема и размера мезопор в диапазоне 5-10 нм. В то же время при увеличении степени Y-допирования

происходит уменьшение удельной поверхности материала (таблица 3), что можно объяснить увеличением аморфного слоя Y_2O_3 в межкристаллитном пространстве.

Таблица 3. Удельная поверхность и объем пор

Y_2O_3 , масс. %	Удельная поверхность m^2/g	Объем пор, cm^3/g
0	110	0,55
0,9	109	0,52
1,7	105	0,58
3,2	72	0,47

Выводы: Разработан синтез наноструктурированных микротрубок на основе оксидов титана допированных оксидом иттрия. Показано, что допирование оксидов Ti иттрием сдерживает рост наночастиц анатаза. Отмечена корреляция сдвига КР-линий с концентрацией допирующих добавок. Сдвиг линий КР спектра связан с размерным эффектом. Выдвинуто предположение об образовании структуры ядро-оболочка, где ядро - наночастица анатаза, а оболочка состоит из аморфной окиси допанта (Y_2O_3).

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.

Литература

1. Kubacka A, Fernández-García M, Colón G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications // Chem. Rev. 112 (2012) 1555.
2. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Yu Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials // Chem. Rev. 114 (2014) 9919.
3. M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.-S. Liu A. Hagfeldt and J. Guo Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications // Chem. Rev. 114 (2014) 9662.
4. Zheleznov, V.V., Mayorov, V.Y., Sushkov, Y.V., Voit, E.I. TiO₂-based nanostructured materials fabricated by template sol-gel synthesis // AIP Conference Proceedings. (2017) 1874.
5. D. Balzar, S. Popovic, Reliability of the Simplified Integral-Breadth Methods in Diffraction Line-Broadening Analysis // J. Appl. Cryst. 29 (1996) 16.
6. Campbell I. H., Fauchet P. M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // Solid State Commun. 58 (1986) 739.

ВЛИЯНИЕ АМИНОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА ЗОЛОТА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА В ОСНОВЕ НОВОГО ПОДХОДА К ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

© А.О. Мелехин¹, А.И. Исаченко¹, В.В. Апяри¹, П.А. Волков², С.Г. Дмитриенко¹

¹ - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/3, e-mail: artem150196@mail.ru

² - Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский вал, 3

Аннотация

Изучена возможность применения процесса формирования нанокompозитного материала на основе пенополиуретана и наночастиц золота в спектроскопии диффузного отражения для определения аминов. Показано, что получаемые композиты имеют полосу поверхностного плазмонного резонанса, а присутствие аминов в процессе формирования приводит к её уменьшению. Это использовано для определения содержания цетиламина, меламина, неомицина, α - и β -нафтиламинов с применением спектроскопии диффузного отражения на уровне $\sim 0,7 - 30$ мкМ. Предложенные подходы применены для анализа реальных объектов.

Ключевые слова: амины, нанокompозитные материалы, пенополиуретан, поверхностный плазмонный резонанс, спектроскопия диффузного отражения, наночастицы золота.

INFLUENCE OF AMINES ON THE FORMATION OF NANOCOMPOSITE OF GOLD AND POLYURETHANE FOAM AS THE BASIS OF A NEW APPROACH TO THEIR DETERMINATION BY DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY

A.O. Melekhin¹, A.I. Isachenko¹, V.V. Apyari¹, P.A. Volkov², S.G. Dmitrienko¹

¹ - Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow 119991, Russia, e-mail: artem150196@mail.ru

² - Scientific-Research Institute of Chemical Reagents and Special Purity Chemicals of National Research Center «Kurchatov Institute», Bogorodsky Val, 3, Moscow 107076, Russia

Abstract

A possibility of applying formation of a nanocomposite material based on polyurethane foam and gold nanoparticles in diffuse reflectance spectroscopy for the determination of amines was studied. It was shown that the resulting composites have a surface plasmon resonance band and that the presence of amines during the formation process leads to its decrease. This was used to determine cetylamine, melamine, neomycin, α - and β -naphthylamines using diffuse reflectance spectroscopy at a level of $\sim 0.7-30$ μ M. The approaches proposed were applied to the analysis of real objects.

Keywords: amines, nanocomposite materials, polyurethane foam, surface plasmon resonance, diffuse reflectance spectroscopy, gold nanoparticles.

Наночастицы благородных металлов, в частности, наночастицы золота, находят все более широкое применение в химическом анализе благодаря своим оптическим свойствам, обусловленным эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Это результат коллективного поведения делокализованных

электронов проводимости на поверхности наночастицы, который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра.

В настоящее время широко изучаются аспекты агрегации наночастиц, однако процессы формирования наночастиц не менее перспективны с точки зрения использования в химическом анализе. Кроме того, представляет интерес создание и изучение нанокомпозитов на их основе, которые в ряде случаев выгодно отличаются по своим характеристикам от собственно наночастиц.

Данная работа посвящена изучению возможности использования процесса формирования нанокомпозита золота и пенополиуретана для определения аминов методом спектроскопии диффузного отражения. Предложен химический способ получения нового композитного материала на основе наночастиц золота и пенополиуретана (ППУ). Он включает сорбцию восстановителя – борогидрида натрия – на ППУ из раствора, содержащего гидроксид натрия в качестве стабилизатора и бромид цетилтриметиламмония в роли ион-парного реагента, и последующее взаимодействие модифицированного полимера с золотохлористоводородной кислотой в присутствии исследуемого амина, приводящее к образованию композита ППУ с наночастицами золота. В спектрах диффузного отражения нанокомпозита наблюдается полоса ППР наночастиц при 540 нм (Рис. 1).

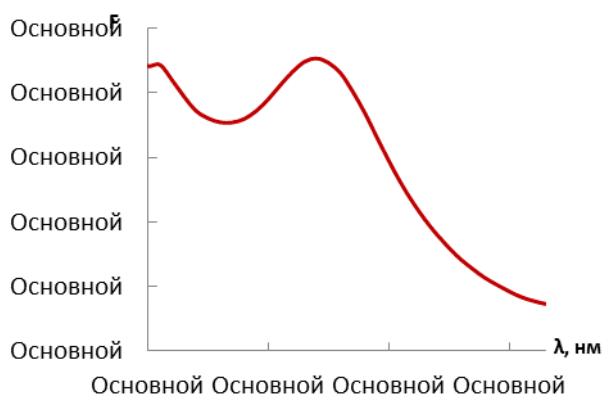


Рис. 8. Спектр диффузного отражения нанокомпозита на основе наночастиц золота и ППУ.

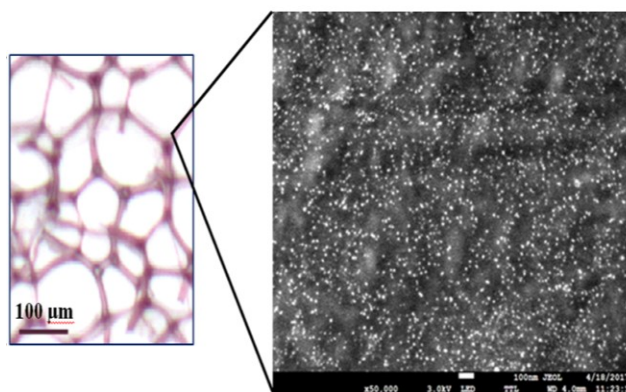


Рис. 2. Увеличенное изображение нанокомпозита золота и ППУ и его микрофотография

Полученные наночастицы охарактеризованы методом электронной микроскопии (Рис. 2). Установлено, что наночастицы равномерно распределены по поверхности полимера. Они имеют достаточно узкое распределение по размерам. Их средний диаметр равен (12 ± 5) нм. Пенополиуретан, модифицированный борогидридом натрия, выступает в этой схеме в роли аналитического реагента.

Изучена стабильность реагента при хранении. Показано, что хранение при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытом бюксе позволяет использовать этот реагент после более полугода лишь с небольшой потерей его активности (Рис. 3).

Установлено, что присутствие некоторых аминов при формировании нанокompозита приводит к уменьшению полосы поверхностного плазмонного резонанса. Уменьшение функции Кубелки-Мунка при 540 нм (дельта F) связано с концентрацией аминов и может быть рассмотрено в роли аналитического сигнала при их определении содержанием методом спектроскопии диффузного отражения. Изучено влияние природы амина на его эффект при получении нанокompозита (Рис. 4).

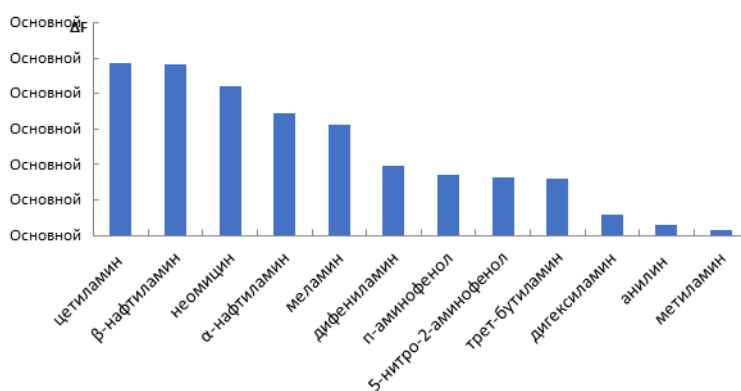
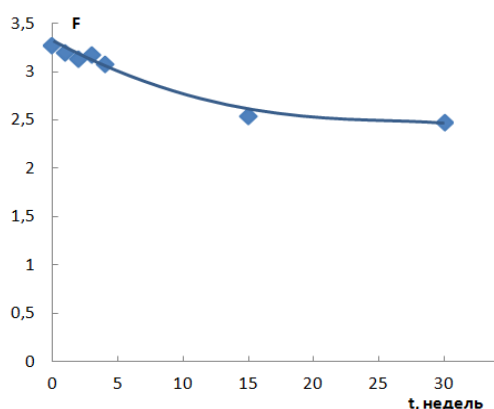


Рис. 3. Стабильность композита при хранении при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рис. 4. Влияние природы амина на его эффект при формировании нанокompозита (концентрация 33 мкМ).

Наибольшее изменение оптических характеристик нанокompозита вызывают амины, имеющие в структуре первичную аминогруппу и объемный радикал (цетиламин, α - и β -нафтиламины). Большой сигнал также дают амины, содержащие несколько аминогрупп (неомицин, меламин).

Для данных аминов получены градуировочные зависимости. Их начальные участки линейные. Оценены аналитические характеристики определения аминов методом спектроскопии диффузного отражения (табл. 1). Пределы обнаружения лежат на уровне $0,7\text{--}1,5\text{ мкМ}$, диапазон определяемых содержаний в большинстве случаев составляет около порядка величины. На примере β -нафтиламина показано, что увеличение ионной силы до $0,002\text{ М}$ путем введения хлорида натрия снижает чувствительность примерно на порядок, что, вероятно, является следствием уменьшения стабильности наночастиц. На примере этого же амина показано, что реализация схожей схемы определения в растворе, в отсутствие ППУ, не позволяет добиться предела обнаружения ниже 16 мкМ .

Таблица 1. Аналитические характеристики определения аминов

Соединение	Уравнение градуировочного графика	C_{\min} , мкМ	ДОС, мкМ
Цетиламин	$\Delta F_{540} = 0,075 \cdot C$ ($R^2=0,99$)	1,5	5 – 12
	$\Delta F_{540} = 0,106 \cdot C - 1,38$ ($R^2=0,99$)	–	23 – 35
β -Нафтиламин	$\Delta F_{540} = 0,166 \cdot C$ ($R^2=0,98$)	0,7	2 – 20
	* $\Delta F_{540} = 0,0112 \cdot C$ ($R^2=0,99$)	10*	30 – 200
	** $\Delta A_{540} = 0,0021 \cdot C$ ($R^2=0,97$)	16**	–
α -Нафтиламин	$\Delta F_{540} = 0,082 \cdot C$ ($R^2=0,94$)	1,4	5 – 40
Неомицин	$\Delta F_{540} = 0,117 \cdot C$ ($R^2=0,99$)	1,0	3 – 18
Меламин	$\Delta F_{540} = 0,072 \cdot C$ ($R^2=0,97$)	1,5	5 – 20

* Градуировочная зависимость с добавлением 0,5 мл NaCl (0,01M) и 0,5 мл фосфатного буфера (0,01M)

** Градуировочная зависимость в растворе в отсутствие ППУ

Разработанный способ применен при анализе вод различного типа, лекарственных препаратов, пищевых продуктов. В табл. 2 приведены результаты определения некоторых соединений в реальных объектах. Хорошее соответствие полученных результатов данным, заявленным производителями, и данным, полученным независимыми методами, свидетельствует о правильности разработанных методик.

Таблица 2. Определение аминов в реальных объектах

Объект анализа	Аналит	Содержание аналита			S_r
		Введено	Найдено	Найдено независимым методом	
Речная вода	Цетиламин	30 мкМ	(26 ± 4) мкМ	–	0,12
Стоматологический адгезив ND Bond	Цетиламина гидрофторид	–	(0,9 ± 0,2) мг/г	(1,4 ± 0,3) мг/г*	0,14
Водопроводная вода	β -Нафтиламин	100 мкМ	(100 ± 20) мкМ	–	0,09

Сухое молоко	Меламин	20 мкМ	(21 ± 3) мкМ (50 ± 7) г/кг	–	0,04
Заменитель сухого молока	Меламин	10 мкМ	(10 ± 3) мкМ (25 ± 8) г/кг	–	0,12
Ушные капли Анауран	Неомицин	–	(5 ± 1) мг/мл	(5,0 ± 0,9) мг/мл**	0,08
Глазные капли Макситрол	Неомицин	–	(6 ± 2) мг/мл	(5 ± 1) мг/мл**	0,11
Ушные капли Полидекса	Неомицин	–	(6 ± 3) мг/мл	9 ± 2 мг/мл**	0,18
Неомицин сульфат сухой	Неомицин	10 мкМ	(10 ± 1) мкМ	–	0,04

* Ионметрия F⁻

** Обращенно-фазовая ВЭЖХ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-73-10001).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ УРАНИЛ-ИОНОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ КОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ АНАТАЗА

© Т.А. Сокольницкая¹, В.В. Железнов¹, А.П. Голиков¹, А.Е. Плахутина²

¹ – Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100-летия
Владивостока, д. 159. E-mail: ttt@ich.dvo.ru

² – Дальневосточный федеральный университет, 690950, Россия, г. Владивосток, ул.
Суханова, д. 8.

Аннотация

Исследовано влияния комплексообразования в растворе на сорбцию микроколичеств U мезопористыми наноструктурированными композитами на основе анатаза. Показана корреляция степени извлечения урана с устойчивостью комплексов в растворе. Предложена модель сорбции урана титаноксидными материалами, основанная на предположении о двухстадийном механизме сорбции. Предполагается, что на первой стадии происходит первоначальное связывание нейтральных и положительно заряженных комплексов уранил-иона с отрицательно заряженными гидроксильными группами анатаза; на второй – разрушение комплексного иона и закреплением UO₂ на сорбционных центрах. Определены преимущественные формы нахождения урана в растворе и кинетика изменения их соотношений. Расчетная оценка скорости изменения соотношения ионных форм уранила (и, соответственно, эффективность и скорость сорбции) коррелирует с устойчивостью комплексов в растворе.

Ключевые слова: сорбция урана, оксид титана, анатаз, оксид циркония, комплексы урана, кинетика, моделирование.

MODELLING URANYL-IONS SORPTION BY NANOSTRUCTURED COMPOSITE ANATASE-BASED MATERIALS

T.A. Sokolnitskaya¹, V.V. Zheleznov¹, A.P. Golikov¹, A.E. Plakhutina²

¹ – Institute of Chemistry FEB RAS, 690022, Russia, Vladivostok, prospect 100-letiya
Vladivostoka 159. E-mail: ttt@ich.dvo.ru

² – Far Eastern Federal University, 690050, Russia, Vladivostok, Sukhanova str. 8.

Abstract

Influence of complex formation in solution on U sorption has been studied for mesoporous nanostructured anatase-based composites. Uranium sorption degree has been shown to correlate with the stability of the complexes in solution. A model for uranium sorption by titania materials has been suggested presuming two-stage sorption mechanism. It is assumed that initial binding of neutral and positively charged uranyl complexes to negatively charged hydroxyl groups occurs on the first stage, while decomposition of complex ion proceeds on the second stage with the UO₂ being fixed on sorption sites. Prevailing uranium species in solution and kinetics of their ratios have been determined. Calculated rates of evolution of uranyl ion species distribution (therefore, rate and efficiency of the sorption) correlate well with complex stability in solution.

Keywords: *uranium sorption, titania, anatase, zirconia, uranium complexes, kinetics, modelling.*

Интенсивная добыча урановых руд, привела к образованию значительного количества отходов производства (хвостохранилищ и отвалов). Вымываясь из них дождевыми водами, соединения урана могут мигрировать на значительные расстояния, что, с учетом их высокой токсичности, представляет серьезную экологическую угрозу. ПДК урана в питьевой воде - 15 мкг/л [1], при этом его содержание в грунтовых водах загрязненных территорий может достигать 40 мкг/л [2]. Таким образом, разработка новых современных сорбционных материалов для концентрирования и выделения урана является важнейшим научно-прикладным направлением, ориентированным как на развитие производства урансодержащей продукции, так и на ликвидацию последствий загрязнения окружающей среды соединениями урана. Исследования последних лет показывают, что повышение сорбционной емкости, а также улучшение кинетических характеристик неорганических материалов, может быть достигнуто путем регулирования пористой структуры и увеличения площади поверхности, а селективность извлечения может быть значительно повышена за счет использования материалов с высокой аффинностью к уранил-ионам, среди которых отмечают титаносиликаты [3] и цирконийсиликаты [4].

Была изучена сорбция малых концентраций урана из модельных растворов, содержащих сульфат, фторид и оксалат ионы, на наноструктурированных мезопористых оксидах титана, допированных оксидами циркония.

Подход, основанный на применении в качестве темплатов жестких латексных частиц с низким индексом полидисперсности, а также тщательном выборе условий ступенчатого отжига темплата, позволяет получать материалы с заданной пористой структурой и развитой поверхностью (см. табл. 1).

Таблица 1. Состав и структура некоторых образцов.

Образец	Состав, масс.%			Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Фазовый состав
	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂			

ТЭ0	95,0	0,0	5,0	155	0,45	анатаз
ТЭ5	88,4	5,6	6,0	170	0,49	анатаз

Факторы, оказывающие влияние на сорбцию уранил-ионов:

- Количество и характеристика активных центров на поверхности сорбентов (в большой степени определяется типом и концентрацией допанта).

Ранее было показано, что материалы на основе наноразмерных TiO_2 , за счет наличия поверхностных и объемных кислородных вакансий, имеют поверхностные гидроксильные группы, проявляющие очень высокую реакционную способность за счет избыточного электрона [5]. Именно эти гидроксильные группы определяют сорбционную активность TiO_2 .

- Степень протонирования этих центров (зависимость сорбционной активности от pH раствора).

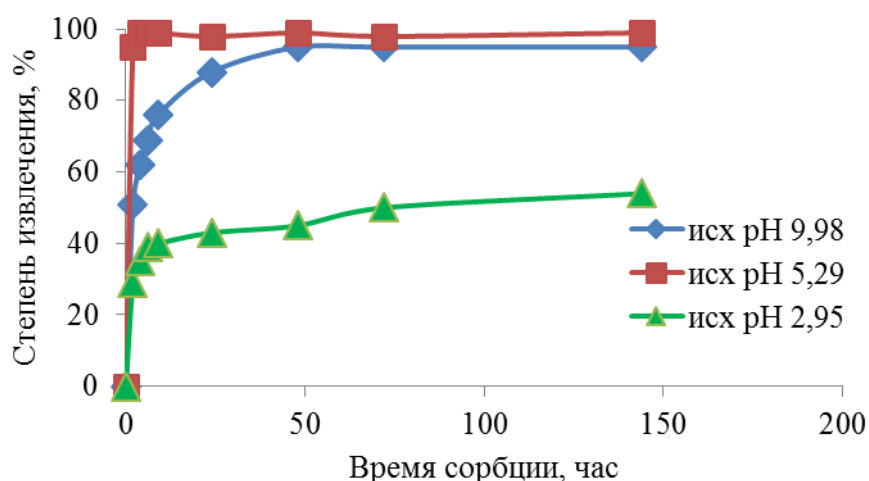


Рисунок 1. Кинетика сорбции U(VI). (Сульфатная система. $C(\text{U})=4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{SO}_4^{-2})=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, Т:Ж=1:1000).

При повышении pH выше 6-7 наблюдается падение степени извлечения урана. Для нейтральных pH степень извлечения близка к 100% уже через 2 часа сорбции (Рис. 1). Поскольку оксиды титана проявляют амфотерные свойства, то при сорбции из кислых растворов наблюдается небольшой рост pH, в слабощелочных системах pH падает. Аналогичные зависимости получены для всех трех рассматриваемых систем.

Устойчивость комплексов в растворе.

При сравнении зависимости степени извлечения U от pH для разных систем видно, что: с увеличением устойчивости комплексов урана в растворе влияние pH на степень извлечения урана уменьшается (рис. 2); при этом наблюдается более заметный сдвиг pH растворов в процессе сорбции.

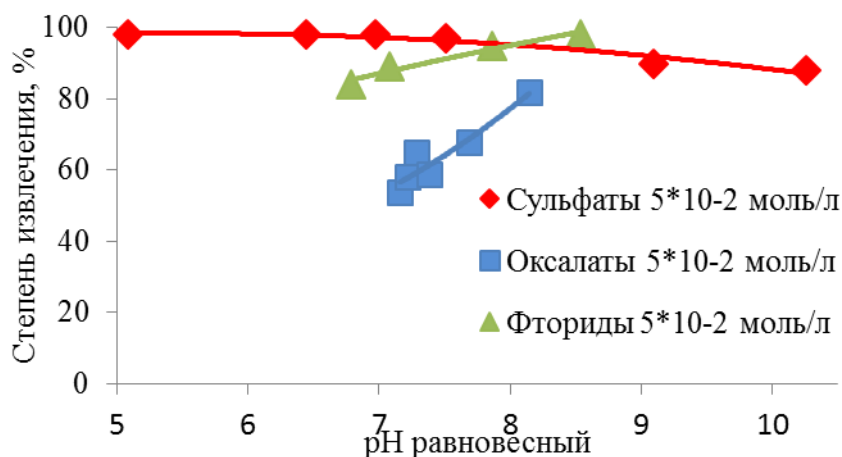


Рисунок 2. Зависимость степени извлечения U от pH . ($C(U)=4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, время сорбции в атмосфере аргона 120 ч., $T/J=1/1000$, ультрафильтрация).

В данной работе в основу теоретического описания кинетики сорбции положена модель конкурентной сорбции ионов H^+ и положительно (или нейтрально) заряженных комплексов уранил-иона (сульфатных, фторидных, оксалатных, гидроксокомплексов) на свободных сорбционных центрах (депротонированных поверхностных гидроксильных группах анатаза). Модель основана на предположении о двухстадийном механизме сорбции. Предполагается, что на первой стадии происходит первоначальное связывание нейтральных и положительно заряженных комплексов уранил-иона на отрицательно заряженных гидроксильных группах анатаза (при этом вероятность связывания пропорциональна заряду комплексного иона); на второй — окончательное связывание, сопровождаемое разрушением комплексного иона и закреплением UO_2 на сорбционных центрах. Для замкнутого описания системы, к уравнениям кинетики сорбции были добавлены уравнения ионных равновесий и материального баланса в дифференциальной форме. Все ионные формы и константы равновесий взяты из широко используемой базы данных по ионным равновесиям в водных растворах LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory).

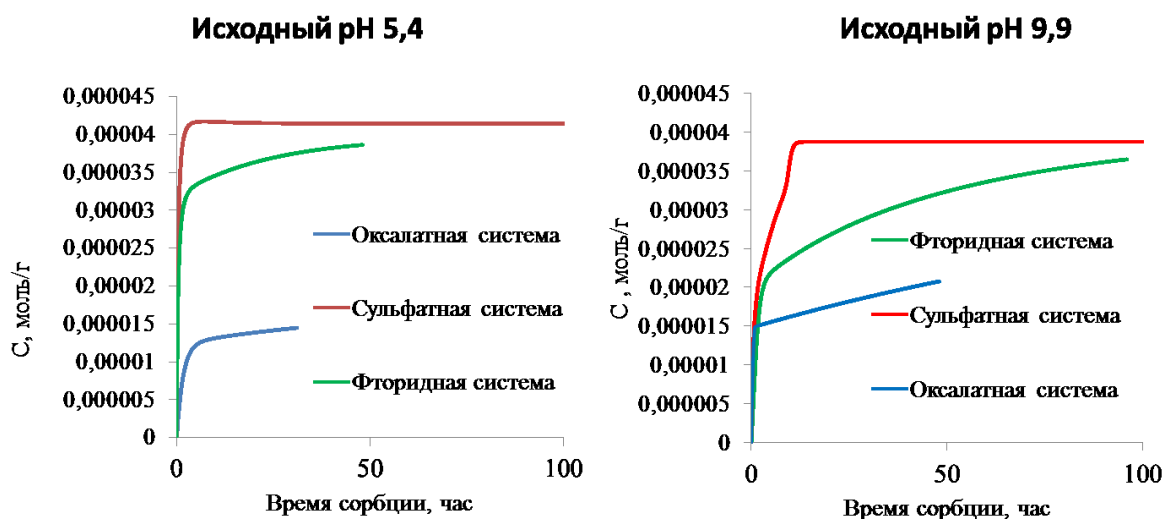


Рисунок 3. Моделирование: изменение концентрации поверхностных UO_2^{2+} групп при сорбции урана в зависимости от комплексообразователя.

Увеличение устойчивости комплексов уранил-иона в ряду оксалаты < фториды < сульфаты, известно из литературы. Моделирование изменения концентрации поверхностных UO_2^{2+} групп при сорбции урана в зависимости от комплексообразователя (рис. 3) однозначно показывает прямую зависимость от устойчивости комплексов в растворе, и обратную зависимость для остаточного содержания урана в растворе (рис. 4). Это позволяет констатировать, что предложенная модель адекватно описывает влияние комплексообразователей на сорбцию уранил-ионов.

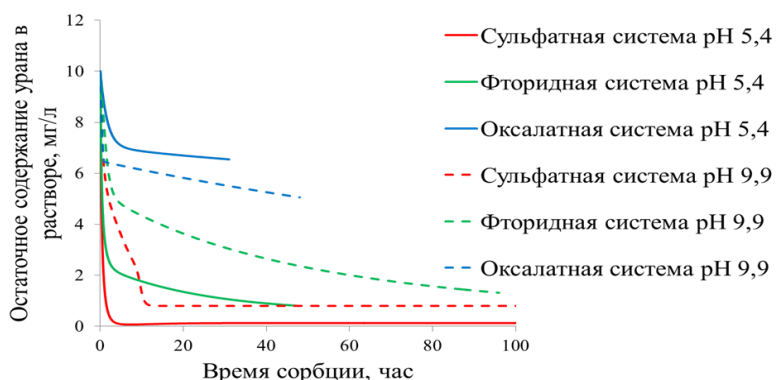


Рисунок 4. Моделирование: кинетика сорбции урана в зависимости от комплексообразователя.

Таким образом, были получены мезопористые наноструктурированные оксиды титана, допированные ионами циркония. Изучена сорбция урана в зависимости от pH раствора, типа и концентрации комплексообразователя. Предложен механизм сорбции и проведено моделирование процесса сорбции на основе предложенного механизма.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.

Литература

1. ГН 2.1.5.2280-07 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения N 1 к ГН 2.1.5.1315-03.
2. Отчет по проекту МНТЦ #KR-072-97; http://vniitf.ru/Karabalta/Result/Pic38_39_1.html
3. Popa K., Pavel C.C. Radioactive wastewaters purification using titanosilicates materials: State of the art and perspectives // *Desalination* 293 (2012) 78–86.
4. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Ярошенко Н.А. // *Журнал физической химии*. 88, № 6 (2014) 1014.
5. Odoh S. O., Pan Q. J., Shamov G. A. et al. // *Chem. Eur. J.* 18, № 23 (2012) 7117–7127.

Влияние силы кристаллического поля на стабилизацию катионов Ni^{2+} в мезопористом Al_2O_3 , модифицированном катионами Mg^{2+}

**© Т. В. Ларина, А. А. Почтарь, А. С. Костюков, С. Н. Павлова,
Ю. Е. Федорова, В. А. Садыков**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5,
e-mail: larina@catalysis.ru

Аннотация

Сила кристаллического поля, создаваемая лигандами вокруг центрального катиона, оказывает существенное влияние на положение полос поглощения d элементов обусловленных проявлением их $d-d$ -переходов. В работе будет показано, что на основе данных ЭСДО установлено, что максимумы п.п., соответствуют различным $d-d$ -переходам катионов Ni^{2+} , стабилизированных в октаэдрической кислородной координации. Значения энергии обнаруженных $d-d$ -переходов указывают на проявление различной силы кристаллического поля, создаваемого лигандами первой координационной сферы вокруг катионов Ni^{2+} . Это было также подтверждено метод дифференцирующего растворения (ДР).

Ключевые слова: катионы Ni^{2+} , мезопористый Al_2O_3 , УФ-Вид спектроскопия, метод дифференцирующего растворения, кристаллическое поле.

THE EFFECT OF CRYSTAL FIELD STRENGTH ON STABILIZATION OF Ni^{2+} CATIONS IN MESOPOROUS Al_2O_3 MODIFIED WITH Mg^{2+} CATIONS

**T. V. LARINA, A. A. POCHTAR, A. S. KOSTYUKOV, S. N. PAVLOVA,
Yu. E. FEDOROVA, V. A. SADYKOV**

Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Russia, Novosibirsk,
Lavrentiev avenue, 5, e-mail: larina@catalysis.ru

Abstract

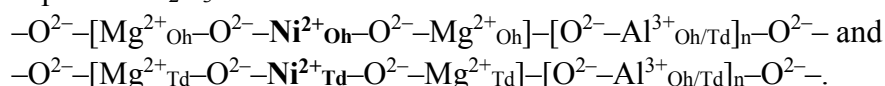
The strength of crystal field created by ligands surrounding the central cation has a significant effect on the position of the absorption bands of the d elements originated due to their $d-d$ -transitions. It will be shown in the work according to UV-Vis spectroscopy that the maxima of the absorption bands correspond to different $d-d$ -transitions of Ni^{2+} cations stabilized in octahedral oxygen coordination. The energy levels of the detected $d-d$ -transitions indicate that several structures with different strength of crystal field are formed around the embedded Ni^{2+} cations during the synthesis. It was also confirmed by a differential dissolution (DD) method.

Keywords: Ni^{2+} cations, mesoporous Al_2O_3 , UV-Vis spectroscopy, differential dissolution method, crystal field.

Ni-containing catalysts based on mesoporous Al_2O_3 modified with Mg are very promising for carbon dioxide (dry) reforming of methane (MDR). It is known that a high dispersion of the metal Ni particles provides a high activity and stability to sintering during MDR that could be governed by the interaction nature and stabilization type of Ni^{2+} cations within Mg- Al_2O_3 depending on the synthesis method. The Ni-Mg- Al_2O_3 catalysts studied were synthesized by the "one-pot" method

using all components simultaneously and by impregnation of mesoporous Mg-Al₂O₃ with Ni(NO₃)₂.

The stabilization nature and electronic state of Ni²⁺ cations were studied by Ultraviolet–visible (UV-Vis) spectroscopy. It was found that maxima of absorption bands (a.b.) corresponding to d-d-transfers of Ni²⁺ cations in octahedral oxygen environment (Ni²⁺_{Oh}) have different energies (wave numbers) depending on the way of modifier introducing into alumina. This indicates stabilization of Ni²⁺ cations in different crystal fields generated by Mg²⁺ and Al³⁺ cations of the second coordination sphere around the central Ni²⁺_{Oh} cation, so that following fragments are formed in mesoporous Al₂O₃:



Chemical composition and stoichiometric ratio of elements in the samples were determined by Differential Dissolution (DD) technique. It was shown that the ratio between the elements and their interaction to form complex three-component system strongly differs depending on the synthesis method of mesoporous Ni-Mg-Al₂O₃ catalysts. The “one-pot” method using Al³⁺, Mg²⁺ and Ni²⁺ sources simultaneously results in one three-component system regardless of Mg and Ni content, while successive introducing first Mg²⁺, then Ni²⁺ by impregnation of the support leads to formation of two three-component systems with different Ni/Mg ratios. This means that several crystal structures with different energy of crystal field generated around Ni²⁺ cations are formed during the synthesis.

This work provides an evident progress to understand the stabilization type of Ni²⁺ cations within the mesoporous Mg-Al₂O₃ support, which strongly affects the degree of nickel reduction, final size of Ni⁰ species and formation of carbon deposits under the reaction.

This work was conducted within the framework of the budget project No. 0303-2016-0013 for Boreskov Institute of Catalysis".

ПЕНОПОЛИУРЕТАН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БОРОГИДРИДОМ НАТРИЯ, — НОВАЯ ФОРМА ШИРОКО ИЗВЕСТНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

©А.И. Исаченко¹, В.В. Апяри¹, А.О. Мелехин¹, П.А. Волков², А.В. Гаршев³,
С.Г. Дмитриенко¹, Ю.А. Золотов^{1,4}

¹ - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/3, e-mail: isandrey91@gmail.com

² - Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский вал, 3

³ - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/73

⁴ - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31

Аннотация

Описан способ получения пенополиуретана, модифицированного борогидридом натрия, как новой формы восстановителя для синтеза наночастиц металлов. Реагент достаточно стабилен при низких температурах, а в процессе синтеза позволяет добиться равномерного поступления небольших порций восстановителя в систему. Наночастицы можно получать как в растворе, так и на поверхности полимера путем изменения условий синтеза восстановителя. Оптические свойства нанокompозита позволяют использовать его в качестве аналитического реагента для определения содержания металлов — золота, серебра, меди, а также веществ, оказывающих влияние на формирование наночастиц, например тиосоединений.

Ключевые слова: наночастицы металлов, нанокompозит, пенополиуретан, сорбция, поверхностный плазмонный резонанс, спектроскопия диффузного отражения, тиосоединения.

BOROHYDRIDE-MODIFIED POLYURETHANE FOAM - A NEW FORM OF A WIDELY KNOWN REDUCING AGENT FOR SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES

A.I. Isachenko¹, V.V. Apyari¹, A.O. Melekhin, P.A. Volkov², A.V. Garshev³,
S.G. Dmitrienko¹, Yu. A. Zolotov^{1,4}

¹ - Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

² - Scientific-Research Institute of Chemical Reagents and Special Purity Chemicals of National Research Center “Kurchatov Institute”, Bogorodsky Val, 3, Moscow 107076, Russia

³ - Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

⁴ - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Leninsky Prospect, 31, Moscow, Russia

Abstract

This article describes a method for preparation of polyurethane foam modified with borohydride as a new form of the widely known reducing agent for synthesis of metal nanoparticles. This reagent is quite stable when stored at low temperature and is convenient for use in the synthesis of nanoparticles since it ensures precise dosing of a reductant. Metal nanoparticles could be synthesized both in solution and on polymer surface by varying reagents concentrations during the modified polyurethane foam preparation. Optical properties of polyurethane foam-based nanocomposites with metal nanoparticles open a possibility of their using as analytical reagents. On the one hand, they can be used to determine metals — gold, silver, copper, on the other hand —

substances that affect formation of nanoparticles or their distribution between the polymer and the solution, e.g. thiols.

Keywords: metal nanoparticles, nanocomposite, polyurethane foam, sorption, surface plasmon resonance, diffuse reflectance spectroscopy, thiols.

Наночастицы благородных металлов, в частности золота и серебра, привлекают внимание своими уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях. Наблюдаемый для них эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР) обуславливает их применение в спектрофотометрии, а высокая чувствительность наночастиц в сочетании с простотой получения делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам.

Особое внимание уделяется созданию и изучению нанокompозитных материалов на их основе, которые зачастую способствуют стабилизации наночастиц и в ряде случаев выгодно отличаются по своим оптическим, химическим, механическим другим характеристикам, а также расширяют сферы использования наночастиц в химическом анализе. Перспективы открывает в частности использование полимерных матриц. Пенополиуретаны (ППУ) – дешевые и доступные полимеры, которые зарекомендовали себя как высокоэффективные универсальные сорбенты с хорошими эксплуатационными характеристиками.

В настоящей работе ППУ был модифицирован борогидридом натрия и изучен в роли новой формы этого широкоизвестного восстановителя для синтеза наночастиц. Общая схема эксперимента (рис. 1) включала два этапа.

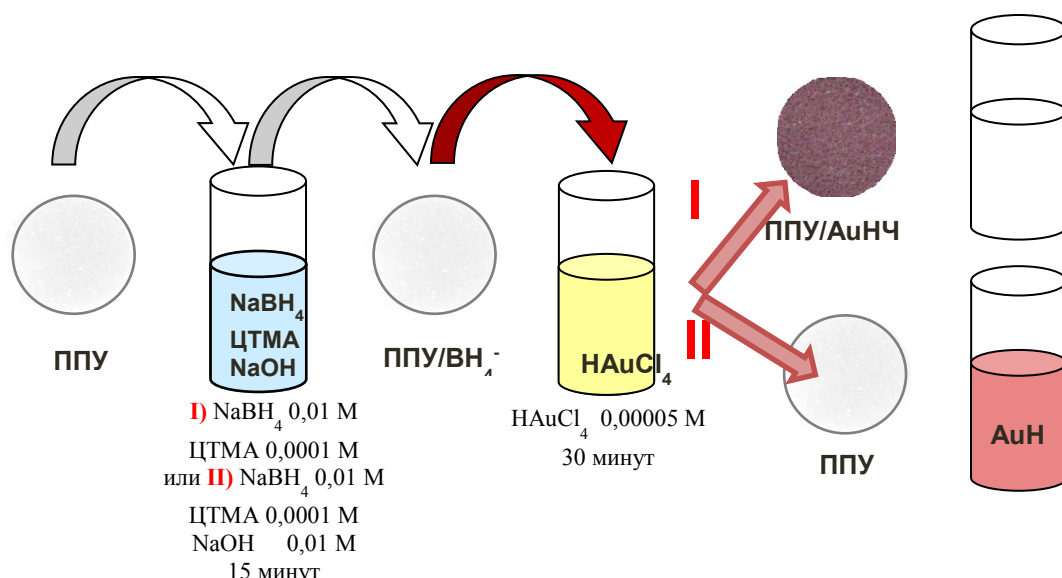


Рис. 9. Общая схема эксперимента.

На первом этапе осуществляли сорбцию борогидрида натрия на ППУ из раствора, содержащего гидроксид натрия и бромид цетилтриметиламмония (ЦТМА). Гидроксид натрия необходим в качестве стабилизатора, понижающего концентрацию ионов водорода и, соответственно, скорость разложения

борогидрида. ЦТМА добавляли в роли ион-парного реагента. На втором этапе вводили модифицированный борогидридом полимер (ППУ/ ВН_4^-) в раствор, содержащий золотохлористоводородную кислоту (или другой прекурсор), что приводило к образованию нанокompозита ППУ или наночастиц в растворе, в зависимости от концентрации NaBH_4 и ЦТМА на первом этапе синтеза. ЦТМА, с одной стороны, способствует сорбции борогидрид-анионов на ППУ, образуя с ними гидрофобный ионный ассоциат, с другой – является стабилизатором наночастиц,

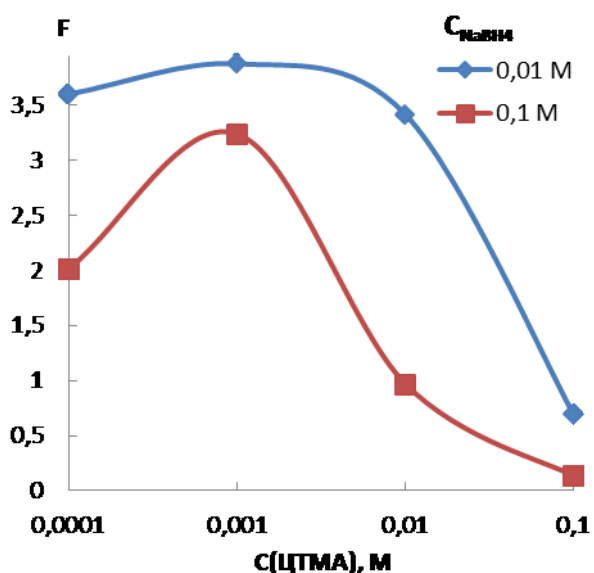


Рис. 2. Зависимость функции Кубелки-Мунка нанокompозита от концентрации ЦТМА в растворе.

способствующим образованию коллоидной системы в растворе при его высокой концентрации. Показано (рис. 2), что увеличение его концентрации до 0,001 M приводит к монотонному росту оптического сигнала формирующегося нанокompозита, что является результатом увеличения сорбции NaBH_4 . При концентрациях $> 0,01$ M наблюдается резкое уменьшение сигнала нанокompозита, но увеличение полосы ППР НЧ золота в водном растворе. При концентрации 0,1 M наночастицы золота практически полностью находятся в водном растворе. По сути можно считать, что в данном случае наблюдается конкуренция двух стабилизаторов –

твердофазного (ППУ) и растворенного (ЦТМА). Таким образом, открывается возможность управления распределением НЧ между фазами.

Показано, что модифицированный борогидридом натрия ППУ устойчив лишь в течение нескольких часов и теряет свою активность уже через сутки. Скорость разложения борогидрида может быть уменьшена при охлаждении, при низкой температуре (-20 °C) данный реагент можно использовать в течение полугода лишь с небольшой потерей активности.

Изучено получение нанокompозитов золота, серебра и меди (рис. 1, путь I). НЧ металлов на поверхности ППУ имеют в основном окосферическую форму со средним диаметром 12 ± 5 , 34 ± 14 и 54 ± 17 нм для золота, серебра и меди соответственно. Формирующиеся наночастицы располагаются на поверхности мембран полимера и практически отсутствуют внутри, при этом они равномерно распределяются по поверхности. Такая монолитная ячеистая структура нанокompозитов весьма интересна для практики. В частности, она может оказаться перспективной для разработки катализаторов, сорбентов, сенсоров и др.

При получении наночастиц в растворе (рис. 1, путь II), они также имеют форму, близкую к сферической и примерно одинаковый размер. Для наночастиц золота средний диаметр составляет (4 ± 1) нм, индекс полидисперсности НЧ составил $\text{PDI} = 0.0264$. Эта величина в 10 раз меньше,

чем для НЧ золота, полученных классическим методом Туркевича ($PDI = 0.282$).

Оптические свойства нанокompозитов ППУ и НЧ металлов открывают возможность применения ППУ/ BH_4^- в качестве аналитического реагента. С одной стороны, он может быть использован для определения концентрации ионов металлов – золота, серебра, меди, с другой стороны – веществ, влияющих на формирование наночастиц или их распределение между фазой полимера и раствором. Важным достоинством реагента является возможность регистрации аналитического сигнала с использованием простого оборудования или визуально. При этом стабилизирующее действие ППУ по отношению к формирующимся НЧ должно обеспечить хорошие метрологические характеристики, в частности, возможность определять малые содержания аналита.

В рамках второго направления на примере НЧ золота продемонстрирована возможность определения с помощью ППУ/ BH_4^- ряда соединений, способных образовывать прочную связь с золотом за счет наличия меркаптогруппы: цистеина, цистеамина, меркаптопропионовой кислоты. Наночастицы золота на поверхности ППУ характеризуются полосой ППР с максимумом при 540 нм. Введение перечисленных соединений на стадии взаимодействия ППУ/ BH_4^- с $HAuCl_4$ влияет на образование нанокompозита, что выражается в уменьшении полосы ППР и окраски образцов. Этот эффект можно использовать для их определения. Уменьшение функции Кубелки-Мунка в максимуме полосы ППР при добавлении аналита линейно зависит от концентрации соединения в растворе.

Предложенный способ определения характеризуется приемлемой чувствительностью (пределы обнаружения составляют от 1 до 2,5 мкМ). Он применен для анализа вод различного типа, лекарственных препаратов, продукции косметической промышленности. В табл. 1 приведены результаты определения тиосоединений в реальных объектах. Результаты определения в большинстве случаев совпадают с содержанием, полученным независимым методом, или введенной добавкой.

Таблица 1. Результаты определения тиосоединений в реальных объектах ($n = 3, P = 0.95$)

Определяемое соединение	Объект анализа	Содержание определяемого соединения	
		Найдено	Найдено независимым методом*
Цистеин	Пивные дрожжи «Экко Плюс» (в 1 таблетке)	(50 ± 9) мг	(50 ± 7) мг
Цистеамин	Био-перманент «Niagara» для химической завивки волос	$(1,3 \pm 0,2)$ М	$(1,2 \pm 0,1)$ М
Меркаптопропионовая кислота (МПК)	Модельный раствор, приготовленный на основе речной воды с добавкой	(31 ± 4) мкМ	–

	30 мкМ МПК		
--	------------	--	--

*Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), колонка «Luna C18», подвижная фаза CH₃CN:H₂O (1:1), F = 0.4 мл/мин, амперометрическое детектирование (E = 1.2 В)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10001). Отдельные исследования выполнены с использованием оборудования, приобретенного из средств Программы развития Московского университета.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ И $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$

©Е. К. Храпова^{1,2}, А. К. Бачина¹, А. А.Красилин¹

¹ - ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26: e-mail: nvsbkate@gmail.com

² – СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

Аннотация

Данная статья посвящена исследованию фазообразования в системах $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Синтез осуществлялся с целью получения гидрогерманатов никеля и кобальта. Для возможного получения никель и кобальтсодержащих гидрогерманатов синтез осуществлялся на воздухе, для гидрогерманатов кобальта синтез также проводился в инертной среде для предотвращения окисления Co^{2+} до Co^{3+} . После проведения гидротермальной обработки в различных средах были получены гидрогерманаты никеля и гидрогерманаты кобальта. Все образцы имеют пластинчатую морфологию. Показано влияние среды на формирование гидрогерманатов.

Ключевые слова: гидрогерманаты, никель, кобальт, гидротермальный синтез, лизардит, нанопластины.

FORMATION OF LAYERED COMPOUNDS IN SYSTEMS

$\text{Co}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ AND $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$

E. K. Khrapova^{1,2}, A. K. Bachina¹, A. A. Krasilin¹,

¹ – Ioffe Institute, Politekhnicheskaya str., 26, Saint-Petersburg 194021, Russia, e-mail: nvsbkate@gmail.com

² - Saint-Petersburg Electrotechnical University, Professora Popova str.,5, Saint-Petersburg 197376, Russia

Abstract

This article is devoted to the study of phase formation in the systems $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$. The synthesis was carried out with the aim of obtaining nickel and cobalt hydrogermanates. For the possible obtaining of nickel and cobalt hydrogermanates, the synthesis was carried out in air; for cobalt hydrogermanates, the synthesis was also carried out in an inert medium to prevent the oxidation of Co^{2+} to Co^{3+} . After hydrothermal treatment in various media, nickel hydrogermanates and cobalt hydrogermanates were obtained. All samples have a plate morphology. The effect of the medium on the formation of hydrogermanates is shown.

Keywords: hydrogermanates, nickel, cobalt, hydrothermal synthesis, lizardite, nanosheets.

Слоистые гидрогерманаты являются структурными аналогами слоистых гидросиликатов, но представляют с собой менее исследованный класс соединений. На данный момент были получены гидрогерманаты никеля и магния с пластинчатой морфологией [1-3], которые являются структурными аналогами лизардита $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Изучены особенности их синтеза, структура и некоторые свойства. Частичное или полное изоморфное замещение магния и никеля на другие элементы (например, кобальт и железо) в октаэдрическом подслое и кремния на германий в тетраэдрическом позволит

получить соединения для многих областей применения. Например, в качестве, электрокатализаторов [4], сорбентов различного назначения [5,6] и др.

Синтез гидрогерманатов никеля и кобальта со стехиометрической формулой $\text{Me}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$) проводился путем механического смешения в соотношении 1:1.5 кристаллических GeO_2 и $\text{Me}(\text{OH})_2$. $\text{Me}(\text{OH})_2$ предварительно получали обратным осаждением из водных растворов 1 М $\text{MeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2 М NaOH . Вторым методом синтеза для гидрогерманата кобальта был метод соосаждения в инертной среде с целью предотвращения окисления Co^{2+} до Co^{3+} . В 2 М водном растворе NaOH при постоянном перемешивании растворяли GeO_2 , затем по каплям добавляли водный раствор 1 М $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона. Гидротермальную обработку проводили в сосуде высокого давления, выполненного из фторопласта, при 240 °С и давлении 50 МПа в течение 48 ч в щелочной и нейтральной средах.

Дифрактограммы полученных соединений представлены на рис. 1.

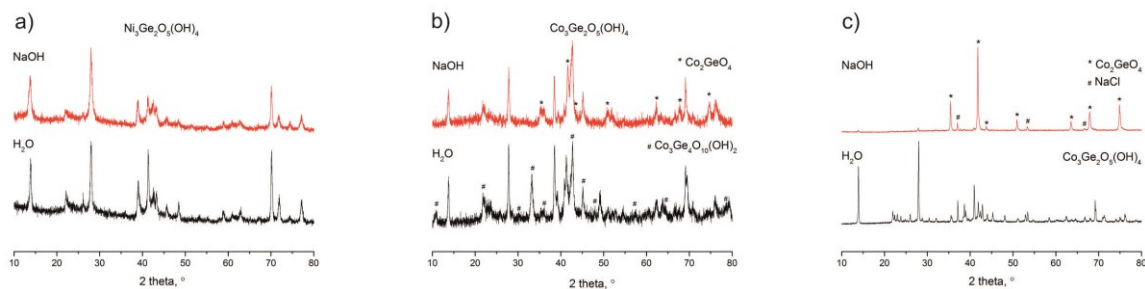


Рисунок 1 – Дифрактограммы полученных образцов: а) гидрогерманаты никеля; б) гидрогерманаты кобальта, синтезированные на воздухе; в) гидрогерманаты кобальта, синтезированные в атмосфере аргона.

Однофазный $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ был получен как в щелочной, так и в нейтральной средах. В нейтральной среде гидрогерманат никеля более хорошо окристаллизован. В базе данных отсутствует упоминание о гидрогерманатах кобальта, поэтому идентификация данной фазы проводилась с помощью его возможного структурного аналога, а именно гидрогерманата магния со стехиометрической формулой $\text{Mg}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, синтезированный на воздухе, имеет примесную фазу – ортогерманат кобальта со стехиометрической формулой Co_2GeO_4 . Кроме того, в нейтральной среде

формируется талькоподобная фаза со структурной формулой $\text{Co}_3\text{Ge}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, чего не происходит в щелочной среде. Это связано с тем, что тальк со стехиометрической формулой $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ растворяется в щелочной среде. Образцы, синтезированные в атмосфере аргона, также не являются однофазными. В нейтральной среде формируется хорошо окристаллизованный $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с примесной фазой ортогерманата кобальта, которая в щелочной среде является основной фазой. Также наблюдается присутствие NaCl , т.к. образцы после синтеза не отмывались и сразу же подвергались гидротермальной обработке. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения полученных образцов.

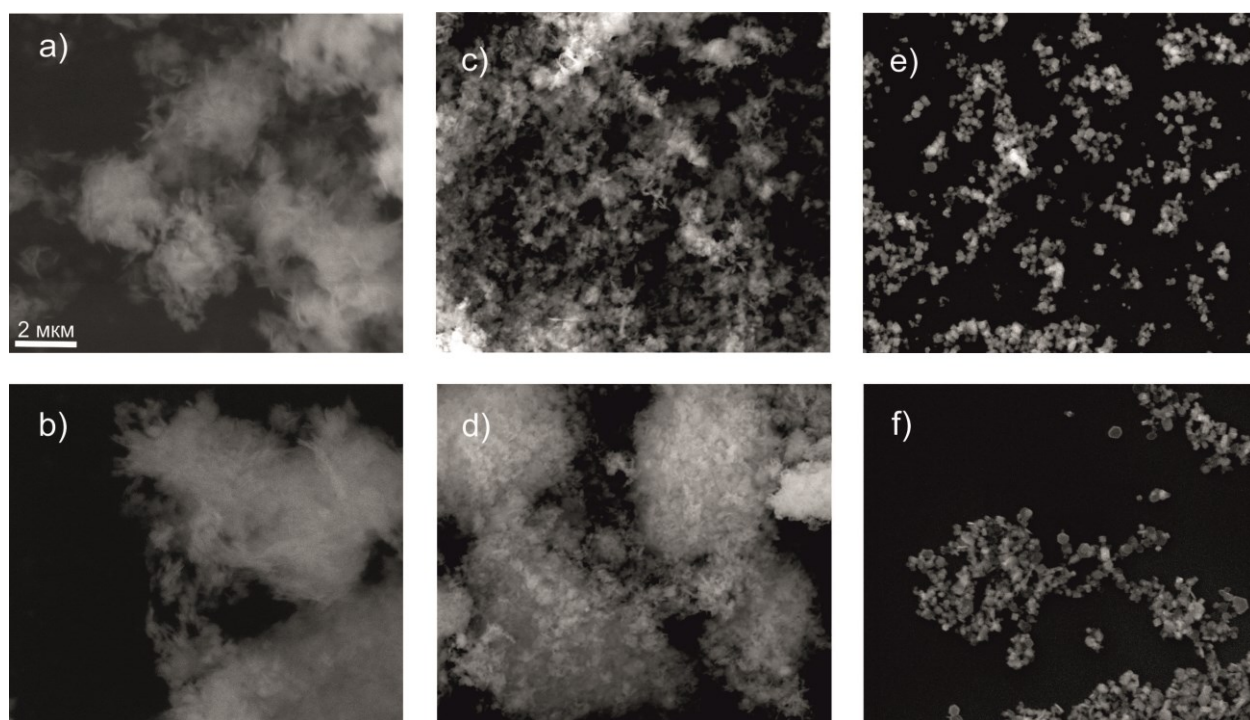


Рисунок 2 – СЭМ-изображения: а) гидрогерманат никеля в нейтральной среде; б) гидрогерманат никеля в щелочной среде; в) гидрогерманат кобальта (синтезирован на воздухе) в нейтральной среде; г) гидрогерманат кобальта (синтезирован на воздухе) в щелочной среде; д) гидрогерманат кобальта (синтезирован в атмосфере аргона) в нейтральной среде; е) гидрогерманат кобальта (синтезирован в атмосфере аргона) в щелочной среде.

Все образцы имеют пластинчатую морфологию. Нейтральная среда способствует формированию слоистых гидрогерманатов как кобальта, так и никеля. Проведение синтеза в атмосфере аргона способствовало получению хорошо окристаллизованных фаз, что может быть связано с меньшим

количеством присутствующих в системе ионов Co^{3+} . В данном случае наблюдается более ярко выраженная зависимость состава конечных продуктов от гидротермальной среды.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10252.

Литература

1. Nesterchuk, N.I. Synthesis and properties of manganese and magnesium hydrogermanate / N.I. Nesterchuk [et al.] // Plenum Publishing Corp. – 1984. – V. 33, Iss. 8. – P. 1717–1719.
2. Roy, D.M. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals / D.M. Roy, R. Roy // American mineralogist. – 1954. – V. 53, Iss. 11-12. – P. 957–975.
3. Красилин, А.А. Влияние условий гидротермальной обработки на образование гидрогерманата никеля с пластинчатой морфологией / А.А. Красилин, Е.К. Храпова // ЖПХ – 2017. - Т.90, Вып. 1. – С. 22–27.
4. Zhang, N. Serpentine $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanosheets with tailored layers and size for efficient oxygen evolution reactions / N. Zhang [et al.] // Small. – 2018. – V. 14, Iss. 48. – 1803015 p.
5. Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls / A. A. Krasilin, D. P. Danilovich, E. B. Yudina, S. Bruyered, J. Ghanbajad, V. K. Ivanov // Applied Clay Science. 2019. V. 173. P. 1-11
6. On an adsorption/photocatalytic performance of nanotubular $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4/\text{TiO}_2$ composite / A. A. Krasilin, I. S. Bodalyov, A. A. Malkov, E. K. Khrapova, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. Iss. 3. P. 410-416.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРАХ И ГИДРОГЕЛЕВЫХ СРЕДАХ

©А.В. Гопин, А.Л. Николаев, В.К. Долгова, А.Ю. Фоминых, А.В. Северин

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва,
Ленинские горы, д. 1, стр. 10 e-mail: alexgopin@gmail.com

Аннотация

В работе изучена возможность создания композитов на основе гидрогелей и фосфатов кальция с использованием ферментативной минерализации. Предварительно проведены синтезы фосфатов кальция при гидролизе глицерофосфата кальция щелочной фосфатазой в водных растворах. В результате такого гидролиза формировались сферические частицы различных фосфатов кальция со сложной текстурой. В дальнейшем были синтезированы композиты на основе модельных гидрогелей (полиакриламид, агароза, альгинат кальция) и фосфатов кальция. Минерализацию осуществляли с помощью гидролиза глицерофосфата кальция, поступающего внутрь гидрогеля за счет диффузии, иммобилизованной щелочной фосфатазой. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии было подтверждено образование композитов.

***Ключевые слова:** фосфаты кальция, гидроксипатит, гидрогели, композиты, щелочная фосфатаза, ферментативный гидролиз, иммобилизованные ферменты.*

ENZYMATIC SYNTHESIS OF CALCIUM PHOSPHATES IN SOLUTIONS AND HYDROGEL MEDIUM

A.V. Gopin, A.L. Nikolaev, V.K. Dolgova, A.Yu. Fominykh, A.V. Severin

MSU, Faculty of Chemistry, Russia, 119991, Moscow 1, 1-10 Leninskiye Gory, e-
mail: alexgopin@gmail.com

Abstract

The paper studies the possibility of creating composites based on hydrogels and calcium phosphates using enzymatic mineralization. First, calcium phosphates were synthesized by hydrolysis of calcium glycerophosphate in presence of alkaline phosphatase in aqueous solutions. As a result of hydrolysis, spherical particles of various calcium phosphates with a complex texture were formed. Then composites based on model hydrogels (polyacrylamide, agarose, calcium

alginate) and calcium phosphates were synthesized. Hydrogels were mineralized using hydrolysis of calcium glycerophosphate, which diffused into the hydrogel medium, with immobilized alkaline phosphatase. The formation of composites was confirmed by X-ray phase analysis and scanning electron microscopy.

Keywords: calcium phosphates, hydroxyapatite, hydrogels, composites, alkaline phosphatase, enzymatic hydrolysis, immobilized enzymes

Гидроксиапатит является одним из популярных биоматериалов для реконструкции повреждений костной ткани. Тем не менее, чистый гидроксиапатит имеет ряд недостатков, таких как, например, низкая механическая прочность. Поэтому в биомедицине предпочтительнее выглядит использование композитов основе и различных гидрогелей. Такие гидрогелевые структуры, армированные неорганической фазой, обычно обладают лучшими механическими свойствами, чем каждый из компонентов в отдельности. Однако способность гидрогелей к минерализации фосфатами кальция и образованию сильных взаимодействий с твердыми тканями, такими как кости, обычно достаточно мала. Наиболее распространенным путем минерализации обычно является введение нерастворимых фосфатов кальция в матрицу гидрогеля.

Щелочная фосфатаза – фермент, участвующий в минерализации костной ткани за счет отщепления фосфатной группы от органического фосфата. Использование щелочной фосфатазы для однородной минерализации гидрогелей может служить альтернативой включению готовых частиц.

Целью настоящей работы была минерализация различных гидрогелей гидроксиапатитом методом ферментативного гидролиза глицерофосфата кальция. Для определения необходимых условий формирования таких композитов проводился синтез фосфатов кальция при гидролизе глицерофосфата кальция щелочной фосфатазой в водном растворе. Все полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Для предварительной оценки возможности получения композитов на основе полимерных гидрогелей и фосфатов кальция с помощью ферментативного

гидролиза был проведен синтез из водного раствора глицерофосфата кальция. В качестве рабочей концентрации была выбрана концентрация, близкая к растворимости глицерофосфата кальция – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Значения pH регулировали с помощью ТРИС буфера, поддерживая их близкими к оптимальным для щелочной фосфатазы. В итоге рабочая концентрация фермента в растворе составила 0.5 мкг/мл (активность 3700 ед./мг).

На рисунке 1 представлены микрофотографии фосфата кальция, полученного гидролизом раствора глицерофосфата кальция в ТРИС буфере (pH=9.1). Видно, что в течение первого часа после начала реакции происходит образование относительно небольших частиц фосфатов кальция, по форме близких к сферической (рис. 1а). Их средний размер составляет 0.5 мкм. В дальнейшем происходит рост этих частиц. Через 1 сутки их средний размер достигает 1.5 мкм, а через 7 суток – 2.7 мкм.

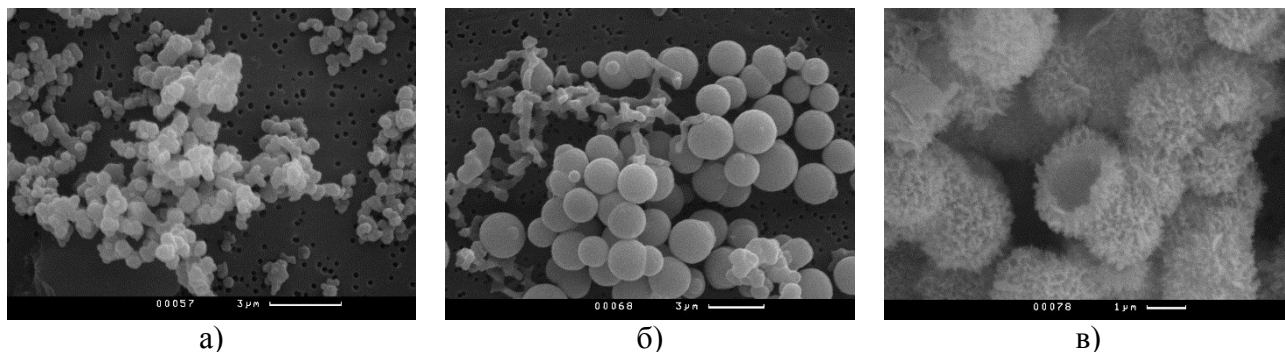


Рис. 1. Данные сканирующей электронной микроскопии образцов, синтезированных из раствора глицерофосфата кальция (0.02 М) в ТРИС буфере (pH=9.1) при концентрации щелочной фосфатазы 0.5 мкг/мл через 1 час (а), 1 день (б) и 7 дней (в) после начала реакции.

Следует обратить внимание, что сначала рост частиц фосфатов кальция не сопровождается изменением формы и рельефа их поверхности (рис. 1б). Но к 7 суткам происходит формирование ярко выраженного рельефа, а также некоторые частицы становятся полыми (рис. 1в). Такое изменение текстуры частиц может быть связано с изменением их кристаллической структуры. Так, первичные частицы и агрегаты, образовавшиеся через 1 сутки после начала реакции, являются аморфными по данным рентгенофазового анализа. К 7 суткам степень кристалличности твердой фазы заметно повышается. В данном случае можно говорить о формировании частично аморфизованной

фазы гидроксиапатита. Таким образом, формирование рельефа поверхности может быть объяснено постепенной перекристаллизацией аморфных наночастиц фосфатов кальция в нанокристаллы гидроксиапатита. Образование крупных полостей в частицах может быть связано с изменением плотности твердой фазы при такой перекристаллизации.

В дальнейшем нами была предпринята попытка синтеза композитов минерализацией полимерных гидрогелей. Для этого гидрогели с иммобилизованной щелочной фосфатазой помещали в раствор глицерофосфата кальция с концентрацией 0.02 моль/л и оставляли до формирования твердой фазы осадка. Локализация образующейся твердой фазы зависит от природы геля и концентрации щелочной фосфатазы в нем. Так, в случае гидрогеля полиакриламида с концентрацией фосфатазы 5 мкг/мл образование осадка произошло только на периферии. Снижение концентрации фосфатазы до 0.5 мкг/мл приводит к более равномерному распределению твердой фазы внутри геля, хотя и в данном случае основная часть осадка локализована на периферии образца. Наиболее равномерное заполнение наблюдается для агарозного гидрогеля. Локализация осадка определяется двумя факторами – диффузией субстрата и кинетикой его гидролиза в присутствии щелочной фосфатазы. В случае плотного полиакриламидного геля с высоким содержанием фермента субстрат не успевает проникнуть в центральную зону образца, что приводит к формированию узкой зоны минерализации на периферии. Уменьшение концентрации фосфатазы и снижение диффузионных осложнений дают возможность реализовать более равномерное заполнение осадком, что мы можем наблюдать в случае агарозного гидрогеля.

На рисунке 2 приведены микрофотографии фосфата кальция, полученного гидролизом раствора глицерофосфата кальция в ТРИС буфере (рН=9.1) внутри гидрогелей полиакриламида, агарозы и альгината. Форма частиц во всех случаях близка к сферической. Однако в случае полиакриламидного гидрогеля частицы сильно сплюснуты (рис. 2а,б). Это может быть связано с высокой плотностью геля, что мешает свободному росту частиц осадка. Во всех случаях

наблюдается ярко выраженный рельеф поверхности, что может свидетельствовать о кристалличности образцов. Как и в случае фосфатов кальция, синтезированных из растворов, можно найти частицы с крупными полостями, что также может указывать на начало перекристаллизации аморфных фосфатов кальция в нанокристаллический гидроксиапатит.

Средний размер синтезированных частиц составляет 1 мкм в случае агарозного гидрогеля и 1.7 мкм в случае альгинатного гидрогеля. Видно, что полученные частицы существенно меньше, чем синтезированные в растворе. Это может объясняться ограниченным объемом порового пространства гидрогеля, которое накладывает ограничение на рост частиц.

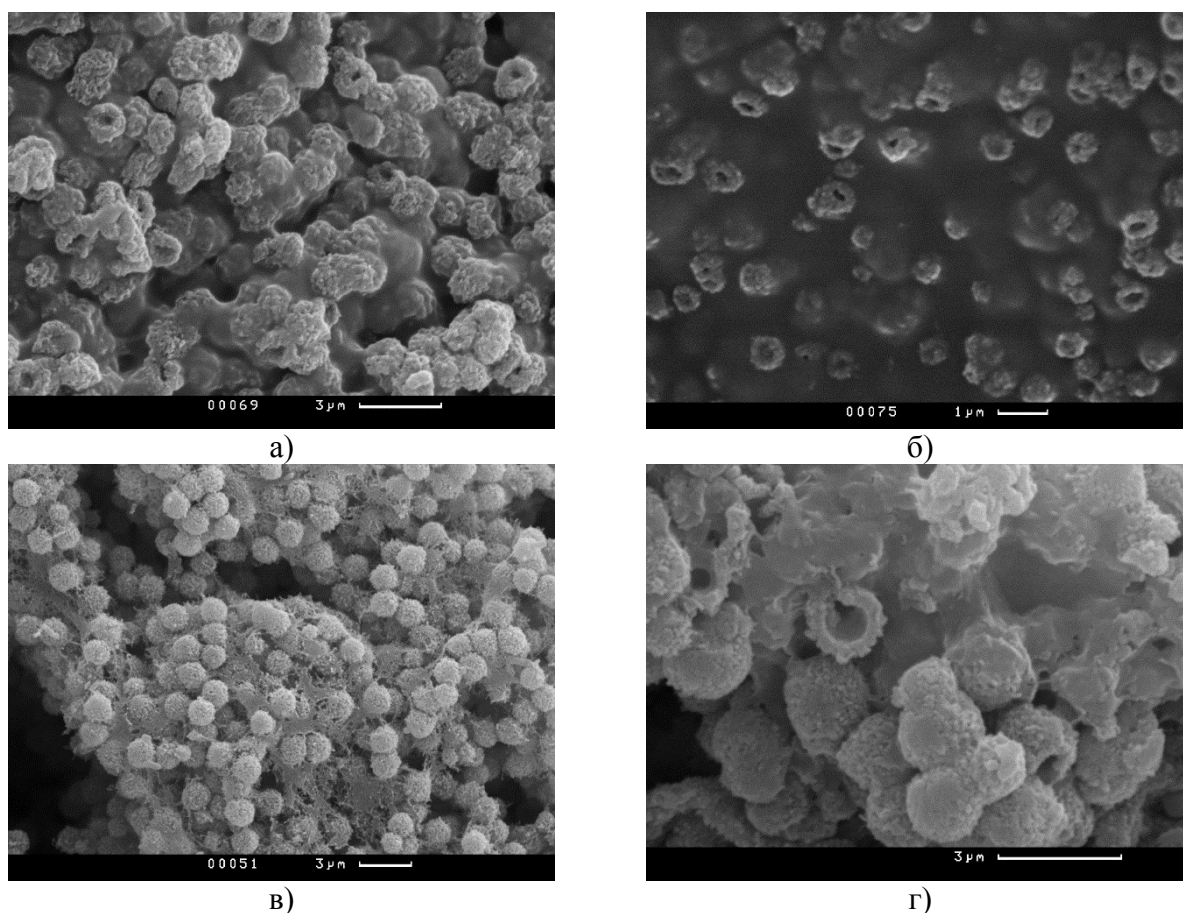


Рис. 2. Данные сканирующей электронной микроскопии образцов, синтезированных из раствора глицерофосфата кальция (0.02 М) в ТРИС буфере (pH=9.1) в объеме гидрогелей полиакриламида (а) и (б), агарозы (в) и альгината (г). Концентрация щелочной фосфатазы в гелях составляла 5 мкг/мл (а) и 0.5 мкг/мл (б)-(г).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 18-08-01197/19 и № 18-03-00432.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЛЕГИРОВАННОЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ШИХТЫ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

© С. М. Маслобоева, М. Н. Палатников, Л. Г. Арутюнян

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, 26а. e-майл: sofia_masloboeva@mail.ru

Аннотация

Разработан метод синтеза монофазной легированной редкоземельными элементами (TR) шихты танталата лития из высокочистых танталсодержащих растворов, основанный на получении и термической обработке цитратных Li, Ta и TR содержащих прекурсоров. По предлагаемой технологической схеме получены образцы шихты с заданной концентрацией и химически однородно распределенной легирующей примесью, которые могут быть использованы как в технологии выращивания монокристаллов, так и при получении функциональной керамики на основе $\text{LiTaO}_3:\text{TR}$.

Ключевые слова: танталат лития, шихта, легирование, редкоземельные элементы, синтез, кристаллы, керамика.

A NEW SYNTHESIS METHOD FOR LITHIUM TANTALATE CHARGE DOPED WITH RARE-EARTH ELEMENTS

S. M. Masloboeva, M. N. Palatnikov, L. G. Arutyunyan

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», 184209, Murmansk region, Apatity, «Academic town», 26a.
e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

Abstract

A method was developed for synthesis of a single phase lithium tantalate charge doped by rare earth elements (TR) from highly pure solutions containing tantalum. The method is based on obtaining and thermal treatment of citrate precursor containing Li, Ta and TR. Charge samples were obtained due to suggested technological scheme; the dopant had given concentration and was chemically uniformly distributed. The charge can be applied both in single crystal growing technology and at obtaining of functional ceramics based on $\text{LiTaO}_3:\text{TR}$.

Keywords: lithium tantalate, charge, doping, rare-earth elements, synthesis, crystals, ceramics.

Уникальное сочетание сегнетоэлектрических и лазерных свойств танталата лития (LiTaO_3), их модификация путем легирования различными элементами ставит этот материал в ряд наиболее перспективных [1-2]. Для достижения высокой композиционной, оптической и структурной однородности и повышенной оптической прочности LiTaO_3 требуется разработка новых подходов в получении легированной шихты танталата лития, используемой в технологиях выращивания оптических кристаллов и функциональной керамики.

Данная работа посвящена разработке технологической схемы синтеза однородно легированной редкоземельными элементами монофазной шихты танталата лития, изучению отдельных стадий процесса и определению в них оптимальных условий.

Экспериментальная часть

В исследованиях использованы высокочистые реэкстракты состава, г/л: Ta₂O₅ - 91.97, F⁻ - 51.6, которые получены на стадии экстракционной переработки танталсодержащих фторидно-серноокислых растворов [3].

Шихту танталата лития, легированную редкоземельными элементами LiTaO₃:(TR = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), синтезировали в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1. Из высокочистого Ta-содержащего раствора (реэкстракта) 25%-ным раствором NH₄OH (ос.ч) осаждали гидроксид тантала при pH-8-9. Осадок отфильтровывали на нутч-фильтре и далее репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз T:V_ж=1:(2-3). Подсушенный до влажности 60-70% при 90°C высокочистый гидроксид тантала смешивали при T:V_ж=1:(1-1.5) с азотнокислым раствором TR заданной концентрации, а затем с цитратным раствором Li. Смесь перемешивали в течение 3 ч, после чего полученную пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при 140°C и прокаливали при ~ 1100-1180°C в течение 3 ч. Растворы TR(NO₃)₃ готовили растворением оксидов TR₂O₃ (ос. ч.) в HNO₃ (ос. ч.). Концентрацию TR в шихте LiTaO₃ варьировали в диапазоне 0.1 - 1 мас. %. Цитрат лития Li₃C₆H₅O₇ получали из Li₂CO₃ (ос.ч.) и раствора лимонной кислоты C₆H₈O₇ (х.ч.). При этом концентрацию Li в растворе рассчитывали исходя из мольного отношения [Li]/[Ta]=1.0.

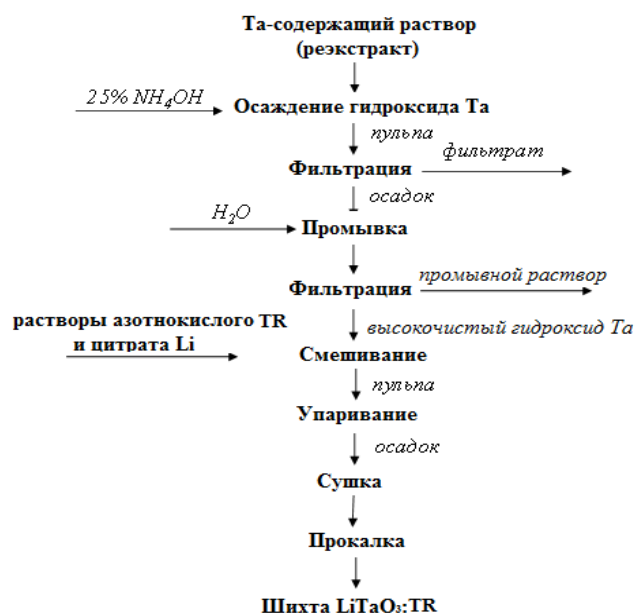


Рис. 1. Технологическая схема получения легированной редкоземельными элементами (TR) шихты танталата лития.

Количественное содержание Ta в исходных растворах и шихте LiTaO₃:TR (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом, фторид-ионы – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3, фтор в LiTaO₃:TR - методом пирогидролиза, концентрацию катионных примесей - методом спектрального анализа на приборе ДФС-13, концентрацию легирующих примесей - методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе

Спектроскан МАКС-GV и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС с предварительным

переводом твердых образцов в раствор. Методом АЭС-ИСП определяли содержание Li в шихте LiTaO₃.

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

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град·мин⁻¹ (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных «JCPDS-ICDD 2002».

ИК спектры образцов исследовали в области 4000-400 см⁻¹ с использованием таблеток KBr на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700.

Для исследования микрогомогенности образцов шихты LiTaO₃:TR по легирующему компоненту TR использовали квадрупольный масс-спектрометр ELAN-9000 DRC-е. Образцы готовили в виде таблеток диаметром 12 мм прессованием при давлении ~10⁶ Па. Микроотбор пробы с поверхности таблетированного порошкового образца проводили с помощью приставки лазерной абляции UP-266 NACRO (New Wave Reseach, США).

Результаты и обсуждение

В работе [4] представлены результаты исследований, в соответствии с которыми нами установлено, что примесь редкоземельного элемента необходимо вводить путем сорбции высокочистым гидроксидом тантала катионов TR³⁺ из азотнокислых растворов.

Установлено, что после стадии смешения растворов Li₃C₆H₅O₇ и TR(NO₃)₃ с гидроксидом тантала и последующей фильтрацией образовавшейся пульпы потери Li с фильтратом могут достигать ~70 %. В связи с этим в технологической схеме (рис. 1) введена стадия упарки пульпы. В этом случае весь литий по данным анализа АЭС-ИСП остается в цитратном остатке.

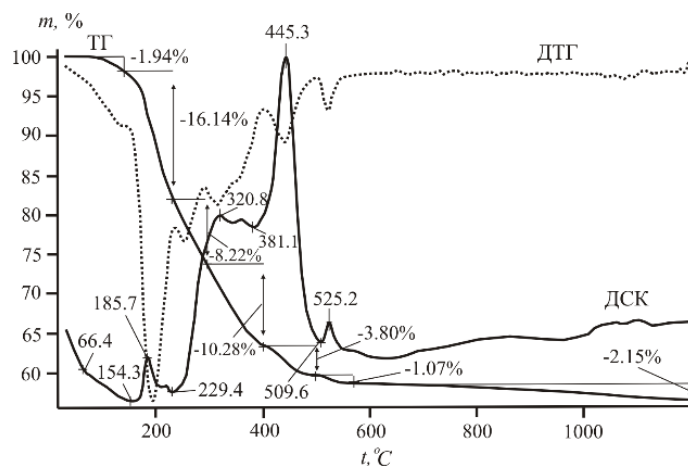


Рис. 2. Термический анализ танталсодержащего остатка с примесью гадолиния,

высушенного при 90°C (1 мас. % в LiTaO₃).

Анализ термограмм (рис. 2) свидетельствует, что на начальном этапе (до $T \sim 200^\circ\text{C}$) происходит удаление воды, а также оксидов азота из гидроксидного остатка, и образуются цитратные комплексы металлов. В области температур $\sim 200\text{-}500^\circ\text{C}$ наблюдаются экзотермические эффекты, которые можно объяснить протеканием сложных процессов, связанных с разложением комплексов и горением выделяющихся цитраконового и изомерного ему итаконового ангидридов. В диапазоне температур до $\sim 500^\circ\text{C}$ происходит основная потеря массы, которая составляет $\sim 40\%$. В результате разложения комплексов возможно образование оксидов металлов и карбоната лития. При температуре выше 500°C начинается кристаллизация LiTaO₃, которая на кривой ДТА фиксируется в виде экзотермического эффекта при $\sim 525^\circ\text{C}$. Образование LiTaO₃ подтверждается данными РФА. В связи с удалением CO₂ процесс сопровождается потерей массы, которая практически отсутствует при $T > 1100^\circ\text{C}$. Аналогичные графики были получены для всех образцов, содержащих примеси TR в диапазоне изученных концентраций.

Образование в продуктах термолитиза карбоната лития подтверждено нами путем анализа ИК-спектров спектров, полученных при прокаливании цитратных остатков при разных температурах. Появление в спектре полосы $\sim 1434\text{ см}^{-1}$ в диапазоне $\sim 380\text{-}500^\circ\text{C}$ свидетельствует об этом. При $\sim 850^\circ\text{C}$ и выше эта полоса исчезает.

Результаты РФА подтвердили, что для всех изученных образцов, содержащих легирующую примесь TR в области заданных концентраций, в диапазоне $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ образуется монофазный продукт, соответствующий фазе LiTaO₃.

Данные химического анализа показали, что содержание тантала в различных образцах легированной шихты LiTaO₃:TR составляет $\sim 76.4\text{-}76.8$ мас.%, лития – $\sim 2.8\text{-}2.9$ мас.%. Это соответствует заданному мольному отношению [Li]/[Ta]. Содержание фтора в образцах LiTaO₃:TR находится ниже предела чувствительности используемого метода пиролиза (< 0.001 мас. %). По данным спектрального анализа концентрация катионных примесей в шихте LiTaO₃:TR составляет, мас. %: Mo, Zr, Al, Ti, Co $< 5 \cdot 10^{-4}$; Mg, Mn, Ni, Cu, V $< 2 \cdot 10^{-4}$; Fe, Cr, Pb, Sn $< 3 \cdot 10^{-4}$; Nb $\leq 2 \cdot 10^{-3}$; Ca $\leq 1 \cdot 10^{-3}$; Si $\leq 2 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о достаточно высокой чистоте синтезированной шихты.

Из результатов различных методов анализа (с учетом их погрешностей) можно сделать вывод о том, что легирующие примеси редкоземельных элементов при выбранных условиях проведения экспериментов по синтезу шихты LiTaO₃:TR практически количественно переходят в LiTaO₃.

Статистическая обработка результатов измерений аналитических сигналов легирующей примеси TR показала, что среднеквадратичное отклонение S_r составляет 5-7%, что

свидетельствует о химической однородности распределения TR в исследуемых образцах шихты $\text{LiTaO}_3:\text{TR}$.

Заключение

Результаты исследований могут быть использованы в разработке промышленной технологии получения новых оптических кристаллических и функциональных керамических материалов на основе $\text{LiTaO}_3:\text{TR}$.

Литература

1. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Калинин В.Т., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии. Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центра РАН. 2005. 108 с.
3. Маслбоева С.М., Дубошин Г.Н., Арутюнян Л.Г. Исследования получения гептафтортанталата калия из фторидно-сернокислых растворов // Вестник МГТУ. Т. 12. № 2. 2009. С. 279-285.
4. Маслбоева С.М., Елизарова И.Р., Арутюнян Л.Г., Калинин В.Т. Синтез и исследование шихты танталата лития, легированной редкоземельными элементами // Доклады Академии наук. 2015. Т. 460. № 4. С. 427–431.

Локальные коррозионные процессы на поверхности сварных соединений функциональных материалов

© А.С. Гнеденков¹, С.Л. Синебрюхов¹, Д.В. Машталяр^{1,2}, И.Е. Вялый¹,
В.С. Егоркин¹, С.В. Гнеденков^{1,2}

¹ - Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия,

г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. e-майл: asg17@mail.com

² - Дальневосточный федеральный университет, 690950, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8. e-майл: madiva@inbox.ru

Аннотация

Электрохимическая активность, а также особенности коррозионного процесса на поверхности алюминиевого сплава 1579, включая область сварного шва, были исследованы методами сканирующего вибрационного электрода (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) в 3% NaCl. Было установлено, что развитие коррозии происходит вдоль поверхности сварного шва. Метод плазменного электролитического окисления (ПЭО) был предложен для создания антикоррозионной защиты сварного сплава. Было установлено электрохимическое поведение на микроуровне алюминиевого сплава с защитным ПЭО-слоем и без него. Установлено, что ПЭО-покрытие обеспечивает высокую антикоррозионную защиту и улучшает коррозионную стойкость алюминиевого сплава в агрессивной хлоридсодержащей среде.

Ключевые слова: *алюминиевый сплав, сварной шов, коррозия, ПЭО-покрытие, электрохимические свойства, локальные сканирующие методы, гетерогенность.*

LOCALISED CORROSION PROCESSES ON THE SURFACE OF WELDED JOINTS OF FUNCTIONAL MATERIALS

A.S. Gnedenkov¹, S.L. Sinebryukhov¹, D.V. Mashtalyar^{1,2}, I.E. Vyaliy¹,
V.S. Egorkin¹, S.V. Gnedenkov^{1,2}

¹ – Institute of Chemistry FEB RAS, 690022, Russia,

Vladivostok, Pr. 100-letiya Vladivostoka, 159. e-mail: asg17@mail.com

² - Far Eastern Federal University, 690950, Russia, Vladivostok, Sukhanova St, 8. e-mail: madiva@inbox.ru

Abstract

The electrochemical activity, as well as the peculiarities of corrosion process on the surface of the 1579 aluminium alloy with welded joint area, were investigated using Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) and Scanning Ion-Selective Electrode Technique (SIET) in 3% NaCl. It was established that corrosion evolution occurred along the weld interface. Method of anticorrosion protection on the basis of plasma electrolytic oxidation (PEO) of the material was suggested in this work. Electrochemical behaviour on the microscale level of aluminium alloy with and without protective layer was described. PEO-coating provides the Al alloy with the high anticorrosion protection and improve the corrosion resistance of the material in the aggressive chloride-containing environment.

Keywords: *aluminium alloy, welded joint, corrosion, PEO-coating, electrochemical properties, localized scanning methods, heterogeneity.*

В настоящее время сплавы алюминия широко применяются в промышленности, в частности, в самолетостроении, автомобилестроении,

судостроении. Однако гетерогенность по составу, за счёт присутствия в сплавах легирующих элементов, делает такие материалы подверженными к локальной коррозии, особенно в агрессивной хлоридсодержащей среде [1].

С целью расширения области практического применения и пролонгации срока службы изделий из алюминиевых сплавов необходимо создать защитный слой, препятствующий коррозионному разрушению материала. Среди технологий создания защитных покрытий на поверхности металлов и сплавов наиболее популярным является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [2-6]. В представленной работе метод ПЭО использовался для создания защитного слоя на поверхности алюминиевого сплава 1579. ПЭО-покрытие, сформированное на поверхности сплава алюминия, создает дополнительную защиту материала от коррозионного воздействия. В настоящей работе были установлены антикоррозионные и электрохимические свойства сплава 1579 до и после плазменного электролитического оксидирования.

Ранее в работах [7-12] было установлено, что метод сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и метод сканирующего иноселективного электрода (SIET) позволяют установить влияние поверхностной модификации на локальную коррозионную активность различных мезоразмерных участков материала, каким в данном случае является область сварного шва.

Таким образом, с использованием локальных сканирующих электрохимических методов были изучены процессы локальной коррозии на поверхности сплава 1579, включая область его сварного соединения. Был разработан способ формирования на поверхности сплава покрытия методом ПЭО. Защитные свойства ПЭО-покрытия были исследованы в данной работе.

Анализ результатов, полученных методом SVET, показал уменьшение суммарного (анодного и катодного) тока на поверхности образца (рис. 1) в результате его обработки методом ПЭО. С использованием метода SIET было установлено, что после формирования ПЭО-покрытия происходит увеличение pH в катодных и анодных участках материала (7,9 и 7,0 для образца, обработанного методом ПЭО, 6,2 и 5,6 для сплава без обработки). Полученные

экспериментальные данные свидетельствуют о снижении электрохимической активности образца после формирования антикоррозионного слоя на его поверхности. Локальными электрохимическими методами было установлено, что обработка методом ПЭО препятствует коррозионному разрушению сплава алюминия 1579.

Анализ особенности развития процесса коррозии сплава алюминия 1579 выявил высокую электрохимическую активность зоны сварного соединения за счет присутствия микродефектов в структуре материала. Методы SVET-SIET позволили установить прохождение процесса коррозии по границе сварного шва.

ПЭО-слой снижает электрохимическую активность исследуемого материала. В результате обработки образца методом ПЭО плотность анодного тока уменьшилась с 170 мкА/см^2 до 2 мкА/см^2 . На основании данных, полученных методами SVET и SIET, было установлено, что плазменное электролитическое окисление увеличивает защитные свойства алюминиевого сплава 1579 (включая зону сварного шва).

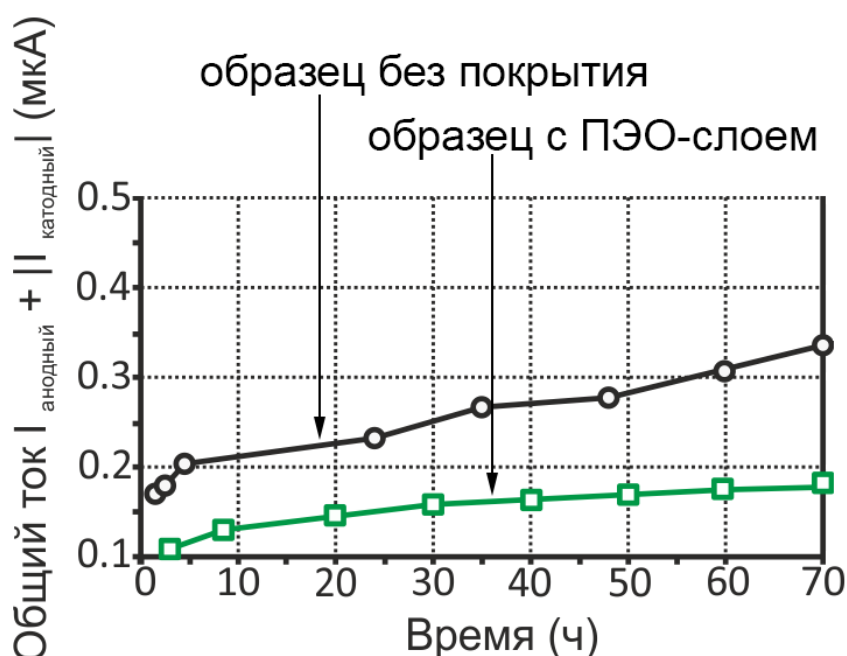


Рис. 1. Изменение во времени общего тока на поверхности образца без покрытия и с ПЭО-слоем

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-73-00078).

Литература

1. Moreto J.A., Marino C.E.B., Bose Filho W.W., Rocha L.A. and Fernandes J.C.S. // “SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication,” *Corros. Sci.* 84, 30–41 (2014).
2. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. and Gnedenkov S.V. // “Features of the magnesium alloys corrosion in the chloride-containing media,” *Solid State Phenom.* 213, 143–148 (2014).
3. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz A.V. and Gnedenkov A.S. // “Composite protective coatings on nitinol surface,” *Mater. Manuf. Process.* 23, 879–883 (2008).
4. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. and Gnedenkov S.V. // “Protective properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy,” *Corros. Sci.* 102, 348–354 (2016).
5. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A. and Matthews A. // “Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy,” *Corros. Sci.* 111, 753–769 (2016).
6. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S. and Chizhikov R.G. // “Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy,” *Surf. Coatings Technol.* 334, 29–42 (2018).
7. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. and Gnedenkov S.V. // “Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies,” *Corros. Sci.* 102, 269–278 (2016).
8. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. and Gnedenkov S.V. // “Inhibitor-Containing Composite Coatings on Mg Alloys: Corrosion Mechanism and Self-Healing Protection,” *Solid State Phenom.* 245, 89–96 (2016).
9. Alvarez-Pampliega A., Lamaka S.V., Taryba M.G., Madani M., Strycker J.D., Tourwé E., Ferreira M.G.S. and Terryn H. // “Cut-edge corrosion study on painted aluminum rich metallic coated steel by scanning vibrating electrode and micro-potentiometric techniques,” *Electrochim. Acta.* 61, 107–117 (2012).
10. Nardeli J.V., Snihirova D.V., Fugivara C.S., Montemor M.F., Pinto E.R.P., Messaddecq Y. and Benedetti A.V. // “Localised corrosion assesement of crambe-oil-based polyurethane coatings applied on the ASTM 1200 aluminum alloy,” *Corros. Sci.* 111, 422–435 (2016).
11. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., and Gnedenkov S.V. // “Corrosion of the Welded Aluminium Alloy in 0.5 M NaCl Solution. Part 1: Specificity of Development,” *Mater.* 11, 2053 (2018).
12. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., and Gnedenkov S.V. // “Corrosion of the Welded Aluminium Alloy in 0.5 M NaCl Solution. Part 2: Coating Protection,” *Mater.* 11, 2177 (2018).

СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

© А. М. Кондранова^{1а}, А. С. Ложкомоев^{1б}, С. О. Казанцев^{1с}, А. В. Первигов^{1д}

¹ – Институт физики прочности и материаловедения СО РАН 634055, г. Томск, просп. Академический, д. 2/4

E-mail: ^а – amk@ispms.tsc.ru, ^б - asl@ispms.tsc.ru, ^с - kzso@ispms.tsc.ru, ^д - pervikov@list.ru

Аннотация

В нашей работе мы показали, что композитные наночастицы на основе оксида цинка, полученные при электрическом взрыве 2-х проволочек Zn/Ag, Zn/Cu, (в кислородсодержащей атмосфере, обладают хорошим антимикробным действием в отношении грамположительной бактерии клинического штамма метициллин-резистентного MRSA и грамотрицательной E. coli, по сравнению с наночастицами, полученными в аналогичных условиях электрическим взрывом одинарной проволочкой Zn, Cu, Ag. При исследовании характеристик композитных наночастиц было установлено, что они имеют близкий дисперсный состав и положительный дзета-потенциал. А фазовый состав частиц может представлять собой смесь оксидов.

Ключевые слова: *электрический взрыв, кислородсодержащие наночастицы, композитные наночастицы, оксид цинка, антибактериальная активность*

SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF COMPOSITE OXIDES BASED ON ZINC OXIDE

A.M Kondranova^{1а}, A.S. Lozhkomoev^{1б}, S.O. Kazantsev^{1с}, A.V.Pervikov^{1д},

¹ - Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russia,

E-mail: ^а – amk@ispms.tsc.ru, ^б - asl@ispms.tsc.ru, ^с - kzso@ispms.tsc.ru, ^д - pervikov@list.ru

Abstract

In our work, we showed that composite nanoparticles based on zinc oxide, obtained by electric explosion of two wires Zn / Ag, Zn / Cu, (in an oxygen-containing atmosphere), have a good antimicrobial effect against gram-positive bacteria compared with nanoparticles obtained under similar conditions in an electric explosion using single-wire Zn, Cu, Ag. They have a similar particle composition and positive zeta potential. The phase structure of the particles may be a mixture of oxides.

Keywords: *electrical explosion of wires, oxygen-containing atmosphere, composite nanoparticles, zinc oxide, antibacterial activity.*

Оксиды наночастиц металлов представляют собой новый класс важных материалов, которые все чаще разрабатываются для использования в научных исследованиях и в области медицины. Эти оксиды металлов интересны не только широким спектром физико-химических свойств, но и антибактериальной активностью [1].

А проблема образования устойчивых штаммов микроорганизмов способствует развитию направлений, связанных с разработкой наноматериалов, которые могут стать новой альтернативой уже известным антибиотикам [2]. Одним из перспективных направлений исследований является разработка новых композитных наночастиц, что обусловлено

возможностью получения материалов обладающих повышенными функциональными свойствами за счет аддитивного или синергетического действия компонентов. Так, например, нанокompозиты на основе оксидов металлов, находят применение для создания новых эффективных антимикробных агентов [3, 4].

Композитные наночастицы ZnO-Me(O), где Me – Cu, Ag получали методом совместного электрического взрыва двух проволок в буферном газе, содержащем аргон и кислород. В результате совместного электроимпульсного диспергирования скруток двух проволочек Zn/Cu, Zn/Ag в кислородсодержащей атмосфере образуются наночастицы и их агломераты различного размера. Для образца ZnO-CuO максимальное количество частиц имеет среднечисленный размер частиц в диапазоне 70-100 нм, для образца ZnO-Ag(O) более 40% всех частиц имеют размер в диапазоне 20-50 нм. Композитные наночастицы $(Zn_xMe_{1-x})O$, где Me – Cu, Ag получали методом совместного электрического взрыва двух проволок в буферном газе, содержащем аргон и кислород. Содержание кислорода составляло 20 об. %. Давление буферного газа при получении всех образцов составляло $3 \cdot 10^5$ Па. Принципиальная схема установки для получения наночастиц методом электрического взрыва проволок и принцип ее работы представлены в работе [5]. Частота взрывов проволок при получении наночастиц оксидов и композитных наночастиц оксидов составляла 0.3 Гц. Масса полученных образцов составляла не менее 70 гр. Параметры экспериментов приведены в таблице 1. Соотношение компонентов в образцах определялось диаметром диспергируемых проволочек (d_w). Длина проволок (l_w), емкость накопителя энергии (C), зарядное напряжение накопителя энергии (U_0) подбирались таким образом, чтобы обеспечить введение в каждую из проволок энергии, составляющей порядка двух энергий сублимации проволоки. Такие параметры электрического взрыва проволок позволяют снизить содержание субмикронных капель жидкого металла в продуктах взрыва [6].

Таблица 1. Параметры получения наночастиц

Образец	Проволока	d_w , mm	l_w , mm	N, at. %	C, μF	U_0 , kV
$(Zn_{0,55}Cu_{0,45})O$	Zn	0,38	80	55	3,2	33
	Cu	0,37		45		
	Al	0,35		44		
$(Zn_{0,55}Ag_{0,45})O$	Zn	0,38	80	55	3,2	33
	Ag	0,36		45		
	Ti	0,30		66		
Ag(O)	Ag	0,25	80	100	2,4	24
ZnO	Zn	0,38	90	100	3,2	21
CuO	Cu	0,37	90	100	3,2	28

По данным просвечивающей электронной микроскопии при электроимпульсном диспергировании пары металлов Zn/Cu образуются сферические и близкие к сферической форме частицы. При этом медь и цинк по частицам распределены не равномерно, наблюдается разделение компонентов (рис. 1 а). Образец, полученный при диспергировании Zn и Ag (рис. 1 б) проволочек, представляет собой частицы неправильной формы. При этом для многих частиц характерна форма Янус-частиц, где одна из частей обогащена Zn, другая Ag и присутствует четкая граница разделения компонентов.

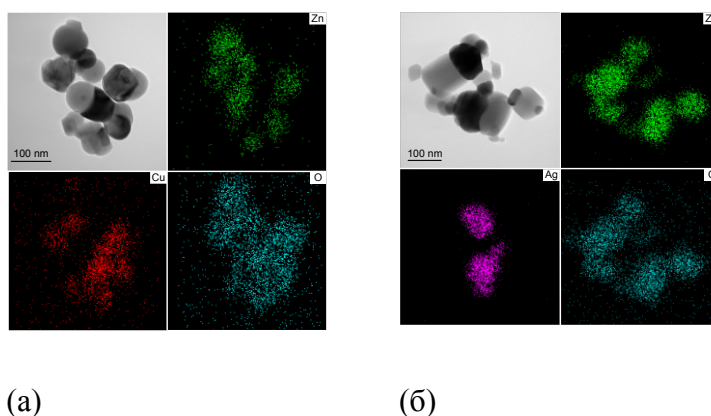


Рис. 1. ПЭМ изображены и элементный анализ наночастиц ZnO-CuO (а), ZnO-A(O) (б)

По данным рентгенофазового анализа, при совместном электроимпульсном диспергировании металлов Zn/Cu в кислородсодержащей атмосфере (рис. 2 а) образуется смесь фаз ZnO (PDF card 01-075-0576), CuO (PDF card 00-002-1040) и Cu₂O (PDF card 01-078-5772).

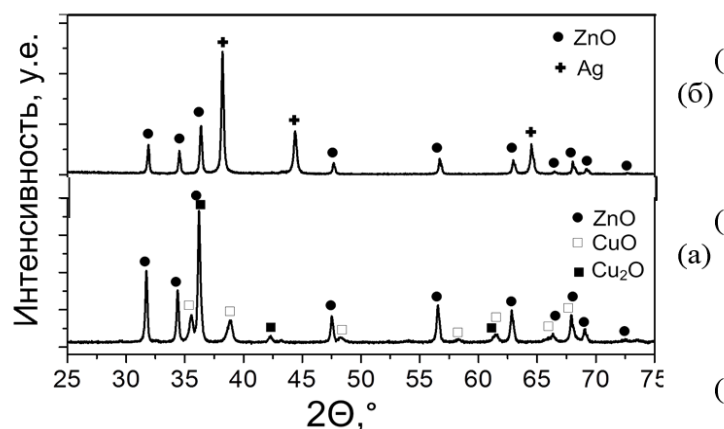


Рис. 2. РФА наночастиц ZnO-CuO (а) и ZnO-Ag(O) (б)

Основные рефлексы на дифрактограмме образца, полученного при диспергировании пары Zn/Ag (рис. 2 б), рефлексы соответствуют ZnO (PDF card 01-075-0576) и Ag (PDF card 01-071-3762). Таким образом, в проведенных условиях эксперимента серебро не реагирует с кислородом.

Все частицы имеют положительный дзета-потенциал в воде, измеренный при температуре 25 °С и при физиологических значениях pH. При этом дзета-потенциал наночастиц ZnO-CuO при pH7 составляет приблизительно +40 mV, наночастиц ZnO-Ag(O) - +28 mV. Точка нулевого заряда (IEP) наночастиц находится в диапазоне pH9-9,7.

При исследовании антимикробной активности синтезированных образцов было установлено, что композитные наночастицы, более эффективно подавляют рост как *MRSA* (клинический штамм) по сравнению с частицами, полученными при диспергировании одиночных проводников в аналогичных условиях. Минимально ингибирующая концентрация (МИК) для ZnO-Me(O) наночастиц в несколько раз меньше, чем для наночастиц Me(O) (Таблица 2).

Для определения минимальной ингибирующей концентрации проводили в стерильном бульоне Мюллера-Хинтона при концентрации наночастиц в диапазоне от 0,1 мг до 2,5 мг/мл против двух патогенных микроорганизмов, грамположительного клинического штамма метициллин-резистентного *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC 43300 и

грамотрицательной *Escherichia coli* ATCC 25922. Анализ проводился в 96-луночных планшетах методом серийных разведений в каждую лунку вносили по 100 мкл бульона, 20 мкл микроорганизмов с концентрацией 0,5 единиц Макфарланда (10^8 КОЕ / мл) и по 50 мкл суспензии. Микропланшеты инкубировали при 37 °С в течение 24 часов. После инкубации OD регистрировали при 620 нм. За МИК наночастиц принимали такую концентрацию, при которой в лунке не происходило изменение оптической плотности, вызванной ростом бактерий.

Таблица 2. МИК исследуемых наночастиц.

Композитные наночастицы	МИК, мг/мл	
	<i>MRSA</i>	<i>E.coli</i>
ZnO-CuO	0,25	0,75
ZnO-Ag(O)	0,25	0,25
Ag(O)	1,0	2,0
CuO	0,75	1,5
ZnO	1,0	1,75

Проведенные исследования показали, что в результате электрического взрыва двух проволочек Zn/Ag, Zn/Cu, в кислородсодержащей атмосфере, могут быть получены композитные наночастицы различного состава, включая смесь оксидов, как в случае совместного электрического взрыва Zn и Cu проволочек, смесь оксидов и шпинели. На примере грамположительной *MRSA* и грамотрицательной *E.coli*, показано, что синтезированные наночастицы обладают антимикробной активностью, более выраженной, чем наночастицы, полученные в аналогичных условиях при электроимпульсном диспергировании одиночных проволочек соответствующих металлов, в том числе серебра, в кислородсодержащей атмосфере. Представленные результаты, при более глубоком исследовании биологического действия полученных наночастиц, могут найти применение для разработки новых антимикробных агентов на основе оксида цинка и являются перспективными исследованиями

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №.17-79-20382.

Литература

1. Jones N. et al. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms //FEMS microbiology letters. – 2008. – Т. 279. – №. 1. – С. 71-76.
2. Alswat A. A. et al. Effect of zinc oxide amounts on the properties and antibacterial activities of zeolite/zinc oxide nanocomposite //Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Т. 68. – С. 505-511.
3. Arias C. A., Murray B. E. Antibiotic-resistant bugs in the 21st century—a clinical super-challenge //New England Journal of Medicine. – 2009. – Т. 360. – №. 5. – С. 439-443.
4. Balouiri M., Sadiki M., Ibensouda S. K. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review //Journal of pharmaceutical analysis. – 2016. – Т. 6. – №. 2. – С. 71-79.
5. Lerner M. I. et al. Structures of binary metallic nanoparticles produced by electrical explosion of two wires from immiscible elements //Powder Technology. – 2016. – Т. 288. – С. 371-378.
6. Sarkisov G. S. et al. State of the metal core in nanosecond exploding wires and related phenomena //Journal of applied physics. – 2004. – Т. 96. – №. 3. – С. 1674-1686.
7. Jones N. et al. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms //FEMS microbiology letters. – 2008. – Т. 279. – №. 1. – С. 71-76.
8. Alswat A. A. et al. Effect of zinc oxide amounts on the properties and antibacterial activities of zeolite/zinc oxide nanocomposite //Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Т. 68. – С. 505-511.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Н. Тэгшбаяр¹, Х. Цоохуу¹, О.Болормаа²

¹ – Кафедра физики, Монгольский государственный университет, 14201, Монголия, г. Улан-Батор, ул. Университетская-1, е-майл: infomax999@gmail.com, kh_tsookhuu@yahoo.com

² – Кафедра химии, Монгольский государственный университет, 14201, Монголия, г. Улан-Батор, ул. Университетская-1, е-майл: bolormaa@num.edu.mn

Аннотация

В этой статье мы изучили возможность определения форм ионов урана и минералов, растворенных в питьевой воде, с помощью диаграммы Форбейкс. Если уран в воде с низким содержанием урана существует в форме уранинита или диоксида урана UO_2^+ и с более высоким содержанием урана в форме ионов $UO_2(CO_3)_2$. При выборе карбонатных минералов и расчете индекса насыщения показано, что уран в воде восточного региона Монголии растворяется в таких формах минералов, как кварцит $CaMgUO_2(CO_3)_3(H_2O)_{12}$ андерсонит $(Na_2CaUO_2(CO_3)_3(H_2O)_6)$, байлейит $(Mg_2UO_2(CO_3)_3(H_2O)_{18})$, либигит $(Ca_2UO_2(CO_3)_3(H_2O)_{10})$.

Ключевые слова: вода, уран, корреляция, Пайпер. Диаграмма Форбейкс, урановые минералы.

A METHOD TO DETERMINE URANIUM COMPOUNDS IN DRINKING WATER

N.Tegshbayar¹, Kh.Tsookhuu¹, O.Bolormaa²

¹-Department of Physics, National University of Mongolia, Ulaanbaatar-14201, Mongolia, e-mail: infomax999@gmail.com, kh_tsookhuu@yahoo.com

²-Department of Chemistry, National University of Mongolia, Ulaanbaatar-142018 Mongolia, email: bolormaa@num.edu.mn

Abstract

In this paper we have studied the possibility of determining the forms of uranium ions and minerals dissolved in water by using the Pourbaix diagram. Uranium in water with low uranium content exists in the form of uraninite or uranium dioxide UO_2^+ and with higher uranium content in the form of ions $UO_2(CO_3)_2$. By selecting carbonate minerals and calculating the saturation index, it is shown that uranium in the water of Eastern region of Mongolia dissolved in the forms of minerals such as quartzite $CaMgUO_2(CO_3)_3(H_2O)_{12}$, andersonite $(Na_2CaUO_2(CO_3)_3(H_2O)_6)$, bayleyite $(Mg_2UO_2(CO_3)_3(H_2O)_{18})$, liebigite $(Ca_2UO_2(CO_3)_3(H_2O)_{10})$.

Keywords: water, uranium, correlation, Piper, Pourbaix diagram, uranium minerals

Typical spectroscopic and chemical analysis techniques determine only the elemental compositions of the substances. However, the structural information of the chemical compound is determined by the molecular spectroscopic methods such as Raman spectroscopy and slow neutron scattering. In this paper, we discuss about a non-instrumental method to determine uranium compounds in water. The method is known as a Pourbaix diagram that maps out possible equilibrium states of a thermodynamic system consisting of ions, molecules, crystals and, metals in the solvent. Pourbaix diagram shows a dependence between oxidation and reduction potential (ORP or E-h) and the water pH [1]. In other words, it shows the possible equilibrium phases of a system in the given pH and oxidation and reduction values. The diagram can be drawn for each individual elements. However, it depends on temperature, pressure metal binding agent (ligands) concentration in the solution that correlated by Nernst equation. Ligands are determined by general physico-chemical characteristics and major-ion analysis of the water. General physico-chemical characteristics of water includes pH, temperature, electrical conductivity (EC), oxidation and reduction potential (ORP), total dissolved solids (TDS), dissolved oxygen (DO). The main ion analysis can effectively be shown with Durov and Pipers diagram [2].

The Pourbaix diagram shows only the thermodynamical equilibrium states of the solutions, yet has no information of the metastable states. To estimate the metastable forms of uranium in water, we took into account the hydrolysis of 4 valence uranium ion and metastable bonds between uranyl ion, UO_2^{2+} , and carbonate, chloride and sulfates. Moreover, we calculated uranium-ion correlation [3,4].

We studied groundwater samples of Dornogovi (DG) and Sukhbaatar (SB) aimag where uranium content is relatively high. The results of the measurements are shown in the figures 1-4. The diagram

indicates the water samples of Dornogovi aimag is more alkaline and for Sukhbaatar aimag it is more acidic (Fig.1).

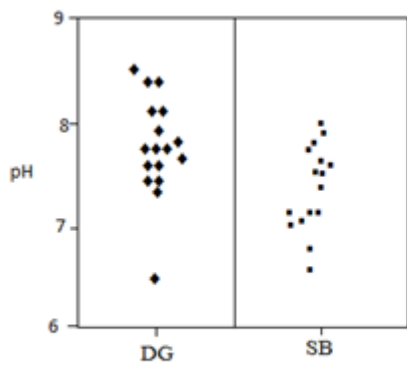


Figure1: pH for water samples

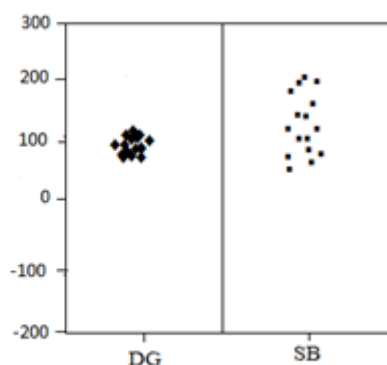


Figure2: ORP for water samples

Figure 1: Water pH for samples of Dornogovi (DG) and Sukhbaatar (SB) aimags.

Figure 2: Oxidation and reduction potential (E-h) for samples of Dornogovi and Sukhbaatar aimags

From the diagram we see that E-h scattering range for the samples of Dornogovi aimag is narrow and while it is wider for samples of Sukhbaatar aimag [4].

Figures 3 and 4 show the results of major ions in water using by Durov diagram.

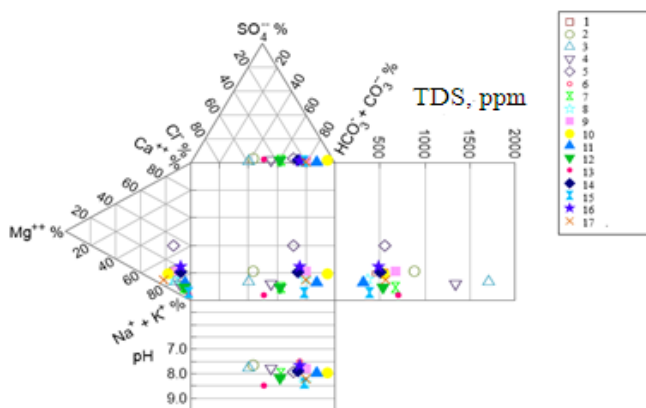


Figure 3: Durov diagram for water samples of Dornogovi aimag

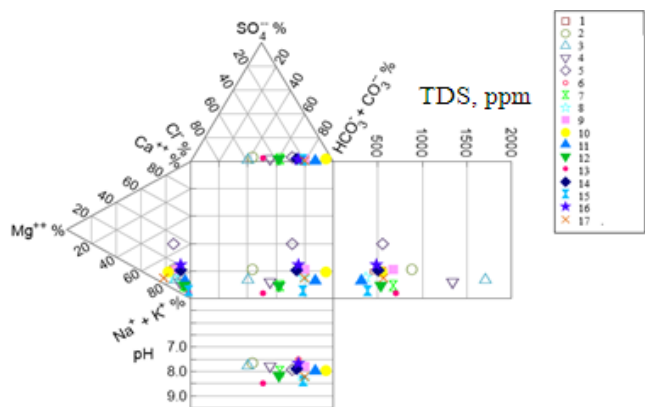


Figure 4: Durov diagram for water samples of Sukhbaatar aimag

From the diagrams it illustrates that ion content of the water samples of two aimags are almost same and Na and K ions among the cations and hydrocarbobate ions among the anions prevail. In the Tables 1 to 4 the correlation coefficient for uranium- physicochemical characteristics and uranium – major ions are showed for two selected aimags.

Table 1: Correlation for uranium and physico-chemical characteristics of water samples of Dornogovi aimag

	U	pH	EC	TDS	ORP	DO
U	1					
pH	0.02	1				
EC	0.136	0.14	1			
TDS	0.111	0.118	0.968	1		
ORP	-0.168	-0.134	0.205	0.408	1	
DO	0.056	0.078	-0.156	-0.313	-0.654	1

$$r_{xy}(0.05:24)=0.381$$

Table 2: Correlation for uranium and major ions of water samples of Dornogovi aimag.

	U	pH	EC	TDS	ORP	DO
U	1					
pH	0.02	1				
EC	0.136	0.14	1			
TDS	0.111	0.118	0.968	1		
ORP	-0.168	-0.134	0.205	0.408	1	
DO	0.056	0.078	-0.156	-0.313	-0.654	1

$$r_{xy}(0.05:24)=0.381$$

Table 3: Correlation for uranium and physico-chemical characteristics of water samples of Sukhbaatar aimag

	pH	EC	TDS	ORP	Do	Uranium
pH	1					
EC	0.096	1				
TDS	0.092	0.999	1			
ORP	0.033	-0.195	-0.199	1		
DO	0.021	-0.050	-0.034	-0.021	1	
Uranium	-0.209	0.483	0.490	-0.458	-0.137	1

$$r_{xy} = (0.05, 14) = 0.480$$

The tables show that uranium in water of Dornogovi aimag has not any correlation with physico-chemical characteristics and major ions. However, uranium in water of Sukhbaatar aimag is positively correlated with EC, TDS and weakly negative correlated with E-h. Also, uranium in water positively correlated with hydrocarbonate and chloronium ions in case of Sukhbaatar. Based on the above mentioned remarks we have built a Pourbaix diagram for 2 samples, one of these with low uranium content (2ppb) and second is higher uranium content (212ppb). Pourbaix diagrams are shown in Figure 5 and 6. Crossed perpendicular line in the diagrams show corresponding value of pH and E-h for selected samples. The Pourbaix diagram show that the uranium in water, with low uranium content can be exist in the form of uraninite (UO₂) and the uranium in water, with higher uranium content exist in the form of UO₂(CO₃)₂²⁻ ions.

Table 4: Correlation for uranium and major ions of water samples of Sukhbaatar aimag.

	HCO ₃ ⁻	Hardness	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Uranium
HCO ₃ ⁻	1							
Hardness	0.481	1						
Cl ⁻	0.626	0.658	1					
SO ₄ ²⁻	0.558	0.599	0.922	1				
NH ₄ ⁺	0.398	0.713	0.576	0.403	1			
NO ₂ ⁻	-0.549	-0.096	-0.186	-0.138	-0.397	1		
NO ₃ ⁻	0.147	0.385	0.268	0.188	0.347	-0.031	1	
Uranium	0.634	0.562	0.480	0.452	0.232	-0.329	-0.074	1

$$r_{\text{U}} = (0.05, 14) = 0.480$$

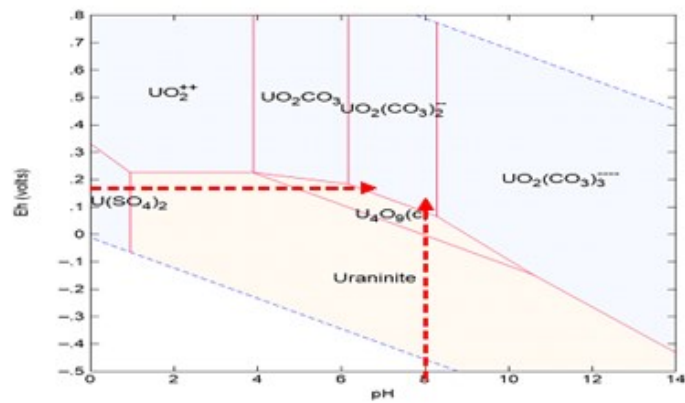
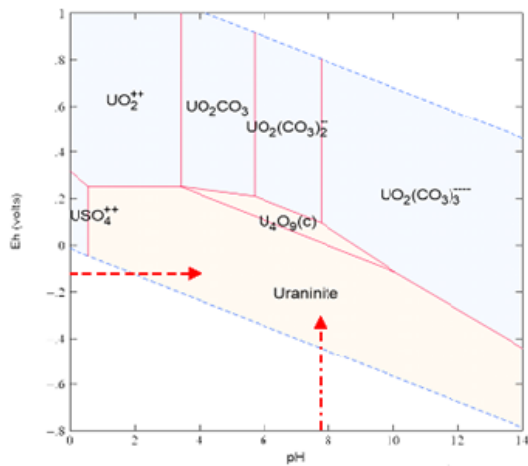


Figure 5: Pourbaix diagram of the sample with low uranium content

Figure 6: Pourbaix diagram of the sample with higher uranium content

Further we studied which cations can be reacted with $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^2$ uranium ions dissolved in the water. Saturation index was calculated using Geochemist Workbench program[6]. By selecting carbonate minerals and calculating the saturation index we have predicted that the uranium in water can be dissolved in the forms of quartzite $\text{CaMgUO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{12}$, andersonite $(\text{Na}_2\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6)$, bayleyite $(\text{Mg}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{18})$ and liebigite $(\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10})$.

References

1. Pourbaix, M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2d English ed. 1974, Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers.
2. Piper, A.M. (1953). A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis. Washington D.C, United States Geological Survey, OCLC 37707555, ASIN B 0007HRZ36
3. P . Ravikumar, "Elixir Earth Sci. 80 31073-31077," A comparative study on usage of Durov and Piper diagrams to interpret, pp. 4-5, 2015.
4. Tsookhuu. Kh., Bolormaa. O, Tegshbayar. N, "Uranium concentration in drinking waters of Mongolia", NUM J. Science, Physics Journal, 2017, No 25(478), Ulaanbaatar, P. 116-132.
5. Douglés, G., & Brookins. (1987). Eh-pH diagram for Geochemistry. USA: 145-150.
6. Iwatsuki.T, & Arthur.R. (2004). Solubility constraints on uranium concentration in groundwaters of Tono uranium deposit, Japan. Radiochimica Acta 92, 792-793.

Applied and Residual Strain Investigation on a Quartzite Sample from the Ongon-Ulaan Mountain using Neutron Time-Of-Flight Diffraction at the Strain/Stress Diffractometer EPSILON

© A. Badmaarag^{1,2}, Ch. Scheffzük^{2,3}, D. Sangaa¹, I. Khishigdemberel¹, L.

Enkhtur⁴

¹Institute of Physics and Technology, Ulaanbaatar, Mongolia

²Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

³Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Applied Geosciences, Karlsruhe, Germany

⁴National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

*e-mail: badmaarag@jinr.ru

Abstract

In this study, we investigated a polycrystalline quartzite sample from the Ongon-Ulaan Mountain (43°28'30.9"N 99°18'40.8"E), Mongolia. The Southern Mongolia's territories are impacted to be a powerful tectonics and are still considered to be active seismic zones [1]. The extracted sample experienced a strong deformation on this location. The aim of the study is to investigate applied and residual lattice strains in the sample using neutron time-of-flight diffraction. Neutron diffraction is a powerful tool for the study of the residual stress behavior in bulk materials, like geological samples containing large grains [2]. The changes of the crystal lattice spacing result in a shift of the characteristic Bragg reflection lines. This can be measured with high resolution by neutron time-of-flight diffraction techniques. Because of the high penetration depth of neutrons in matter, this method allows the strain investigation of polycrystalline bulk materials [3, 4, 5].

Using X-ray diffraction (XRD) the diffraction pattern has been analysed to carry out a phase analysis of the quartzite sample using the Rietveld refinement method [6]. The results demonstrate, that the sample contains silicon dioxide (quartz-SiO₂), iron magnesium aluminum silicate hydroxide (clinochlore 1-(Mg,Fe)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈), potassium aluminum silicate hydroxide (illite 2-(K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂), sodium calcium aluminum silicate (anorthite-(Na_{0.45}Ca_{0.55})(Al_{10.55}Si_{2.45}O₈)).

Neutron time-of-flight (TOF) diffraction experiment carried out on this quartzite sample at the strain diffractometer EPSILON, which is operated at the pulsed neutron source IBR-2M of the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, Dubna, Russia.

We carried out deformation experiments using a pressure device on this sample on the strain diffractometer. The rock sample (Ø=31 mm, l=60 mm) were deformed axial by a pressure of 5, 15, 25, 35 and 45 MPa and the states after each loading step by removing the force. We analysed the deformation in the crystal lattice of the sample, so that the macro and micro strain can be described.

We analysed the diffraction pattern to detect the residual microstrain at the state of applied and the related state after loading on this sample. Using the Rietveld refinement [6] of the neutron diffraction pattern we determined the applied and residual lattice strain at five different crystallographic lattice planes of the quartz phase.

The maximum applied compressional microstrain at an axial pressure of 45 MPa is at the axial direction (σ_1) is

-665.26 at (211),

-838.18 at (131) and with a pressure of 45 MPa at the lateral direction (σ_3):

99.03 at (211),

710.99 at (131) lattice planes.

The maximum residual compressional microstrain detected at the axial direction is

-248.72 at (211) lattice plane after an axial load of 35 MPa,

-675.55 at (131) lattice plane after an axial load of 25 MPa and at the lateral direction

123.04 at (211) lattice plane after an axial load of 15 MPa,

607.63 at (131) lattice plane after an axial load of 35 MPa been detected.

Reference

- [1]. Cunningham D. (2017), *Geosciences*. **7(1)**, 2; [doi:10.3390/geosciences7010002]
- [2]. Genyao W. (2013) *J. Palaeogeography*. **2(3)**, 306-317. [doi:10.3724/SP.J.1261.2013.00033]
- [3]. Taran Y.V., Balagurov A. M., Sabirov B., Davydov V. and Venter A. (2014), *Materials Science Forum*. **768-769**, 697-704
- [4]. Scheffzük Ch., Müller B.I.R., Breuer S., Altangerel B. and Schilling F.R. (2016), *Mongolian Journal of Physics*. **2**, 433-441.
- [5]. Scheffzuek Ch., Hempel H., Frischbutter A., Walther K., and Schilling F. R. (2012) *J. Phys. Conf. Ser.* **340** 012038 [doi:10.1088/1742-6596/340/1/012038]
- [6]. Rietveld H.M., (1967), *Acta Cryst.***22**. 151.
- [7]. Scheffzük Ch., Walther K. and Frischbutter A. (2014) *Materials Science Forum*. **777**, 136-141.
- [8]. Badmaarag A., Scheffzük Ch., Sangaa D. (2016), *Mongolian Journal of Physics*. **2**, 442-448.

EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF EPIGALLOCATECHIN GALLATE *IN VITRO*

© G.Davaadulam, M.Tamara, N.Gerelsuren

Department of Biophysics, Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences,
Enkhtaivan avenue 54B, Ulaanbaatar 13330, Mongolia,
E-mail: davaadulamg@mas.ac.mn

Abstract

Epigallocatechin gallate (EGCG) is studied as functional materials for cosmetics, foods and medications because it has the various bioactive feature. The antioxidant activity of EGCG was determined using various antioxidant assays in vitro, which enable evaluation of both chemical and physical factors of EGCG role in oxidative reactions. We have measured the antioxidant activity using chemiluminescent method (H_2O_2/OH), and radical scavenging activity methods based on 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and malondialdehyde (MDA). Ascorbic acid (vitamin C) was applied as a standard compound for all experiments because its antioxidant activity was studied well and it is also used as a dietary supplement due to its high antioxidant properties. A result showed that radical scavenging activity or antioxidant activity of the EGCG increases in a dependent manner with its concentration. A result of the chemiluminescence measurement showed that the highest antioxidant activity of the EGCG is 97.23%, and it was resulted at a concentration of 220 μmol . The EGCG also had significant DPPH, MDA radical scavenging activities that were about 95.2% and 85.3%, respectively. The activity was better than that of our standard compound.

Keywords: antioxidant assay, chemiluminescent method, free radical, radical scavenging activity, ascorbic acid.

1. Introduction

Green tea shows a broad range activity antioxidant and against microbes, viruses, cancer, and bacteria. Green tea comprises highest amounts of catechins such as (-)-epicatechin (EC), (-)-epigallocatechin (EGC), (-)-epicatechin-3-gallate (ECG), and (-)-epigallocatechin-gallate (EGCG). In several *in vitro* and *in vivo* studies, EGCG is a natural, stronger antioxidant compared to others catechins [1]. For green tea catechins, the antioxidant activity comes from the strong presence of hydroxyl groups in their molecular structures. EGCG, with 8 hydroxyl groups notably in 3', 4' and 5' positions and with a gallate moiety in C-3 is a better electron donor than the others catechins and thus the best scavenger of free radicals species such as superoxide ($O_2^{\cdot-}$), oxygen radical (O_2^{\cdot}), hydroxyl ($\cdot OH$) [2-3]. Free radicals, both the reactive oxygen/nitrogen species (ROS/RNS) including superoxide radical anion, peroxy and hydroxyl radicals, singlet oxygen, nitric oxide and peroxynitrite, among others, accelerate membrane damage (lipid peroxidation), DNA base, protein oxidation, strand break and increase oxidative stress. They also play a causative role in aging, inflammation and several degenerative diseases, such as cancer [4], and atherosclerosis [5]. Most of EGCG pharmacological properties are considered to be due to their antioxidant effects. This antioxidant effect of EGCG is beneficial to prevent various diseases associated with an increased oxidative stress. In recent years, EGCG is effective scavenger of ROS *in vitro* and may also function indirectly as antioxidant through its effects on transcription factors and enzyme activities [6]. Thus, the objective of the present investigation was studied the antioxidant potency of purified EGCG from green tea via its *in vitro* model.

2. Materials and methods

2.1. Samples and reagents

The Sencha green tea used as the crude extracts was obtained from Mercury Market (Ulaanbaatar, Mongolia). EGCG standard, Lucigenin, DPPH, AAPH, ascorbic acid and other reagents of analytical grade were obtained from Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan), Sigma-Aldrich (Germany), and Damao Chemical Reagent Factory (Tianjin, China).

2.2. Preparation of green tea extracts and separation catechins fraction

A mixture of catechins was extracted from the Sencha green tea [7]. The obtained extract partially separated by column chromatography using chloroform-water (1:1, v/v) and water-ethyl acetate (1:1, v/v) solvent systems [8].

2.3. High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis

Dionex HPLC system equipped with C18-RP-HPLC 250x4.0mmx5 μ m was separated EGCG in the catechins fractions. The mobile phase was composed of water/acetonitrile (A solution), acetic acid (B solution) and flow rate 1 ml/min.

2.4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Sample of separated EGCG from the Sencha green tea (1 mg) were mixed with 100 mg of KBr. FTIR spectrum were measured on an IRPrestige-21, spectrophotometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) instrument in range of 400-4,000 cm^{-1} .

2.5. Chemiluminescence (CL) assay

CL was detected using a chemiluminometer-SCHL 22.5 kHz and using only the photomultiplier. The different mixtures of reagents that are 3.66×10^{-6} M lucigenin, 1M H_2O_2 , 1M NaOH in phosphate buffer (pH7.4) were prepared. Control solution (3.66×10^{-6} M lucigenin + 1 M NaOH + 1 M H_2O_2 + buffer) and samples (control + samples) in cuvette was measured. The antioxidant activity is expressed as the number of decreasing of control and calculated by using following equation: % Antioxidant activity = $(\text{CL}_{\text{control}} - \text{CL}_{\text{sample}} / \text{CL}_{\text{control}}) \times 100$.

2.6. 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) scavenging assay

DPPH is a stable free radical with strong absorption at 517nm, scavenged by hydrogen donation from the antioxidant that leads to a decrease in its absorbance. The reaction mixture was prepared as follows: 0.1 mM DPPH \cdot (in methanol) was prepared and kept in the dark room during 2 hours. For the reaction mixture, this solution was added 100 mM Tris-HCl buffer (pH7.4) (control) and samples (25-225 μ mol). The absorbance of the reaction mixture was measured using Beckman DU-64 UV/vis spectrometer at 517 nm after 1 h. The percentage anti-radical effect was estimated using the expression [9]: % DPPH radical scavenging activity = $(A_{\text{control}} - A_{\text{sample}} / A_{\text{control}}) \times 100$.

2.7. Lipid peroxidation assay

LUVs of PC-lipid were prepared by the extrusion method (Avanti Polar Lipids, Mini-Extruder device) using membranes with 200 nm pores [10]. Lipid peroxidation assay was estimated on the basis of the decay of C_{11} -BODIPY^{581/591} fluorescence by Zhang et al., and Makrigiorgos [11-12]. To assess the malondialdehyde (MDA) concentration, 1 mL of 0.75% TBA (thiobarbituric acid) and 0.2 mL of 5% TCA (trichloroacetic acid) were added to each tube and were heated in boiling water for 30 min. The loss of fluorescence was monitored at $\lambda_{\text{ex}} = 530$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 590$ nm. Ascorbic acid was used as a standard compound for all experiments. With all of the samples, the assays were carried out in triplicate, and the data are given as mean \pm SD. The data was analyzed by using Sigma plot 10.0.

3. Results and Discussion

We separated completely EGCG from other compounds in the Sencha green tea extract using silica gel column and HPLC chromatographic method. Chromatographic separation of EGCG is shown in Fig.1. The standard peak of EGCG was identified as the position with a retention time (t_R) of 12.435 min (red), while in the separated EGCG was detected at 12.44 min (Fig. 1 (black)). In our case, the peak of EGCG has selectivity factor (α) = 1.99 and the peak area has linier correlation ($r = 0.9994$, $p < 0.01$). Finally, we purified 46.8 ± 0.21 mg/g of EGCG.

FTIR spectroscopy provides information about the internal ingredients of EGCG with 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} of wavenumbers and its spectrum was recorded at room temperature. The EGCG structure possesses eight O-H groups, which are shown in a band at $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ due to the vibration of this functional group [13]. The FT-IR spectrum of the separated EGCG (Fig.2) revealed the characteristic peaks of 3414.51 cm^{-1} and 3236.28 cm^{-1} for O-H group attached to the aromatic ring, 1618.77 cm^{-1} and 1518.47 cm^{-1} for C=O group that links the trihydroxybenzoate group and chroman group, 1469.77 cm^{-1} for C-H group present in the chroman ring, 1360.79 cm^{-1} , 1281.23 cm^{-1} , 1240.72 cm^{-1} for O-C=O group, 1142.35 cm^{-1} and 1080.15 cm^{-1} for O-H group, 1029.03 cm^{-1} for C-O-C group which links the chroman ring and trihydroxybenzoate ring, 967.79 cm^{-1} , 861.22 cm^{-1} , 826.50 cm^{-1} for C-H group in the chroman ring, 674.61 cm^{-1} , 626.39 cm^{-1} , 587.33 cm^{-1} , 449.42 cm^{-1} for the alcoholic O-H group.

One way to evaluate the effects of antioxidants is through their anti-radical activity. CL methods have been widely applied as sensitive assay for detection and measurement of reactive oxygen species such as H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$, and $\text{O}_2\cdot$ involved in the oxidative processes. $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 are the most harmful radicals in cell. They can cause damage by cell oxidation, DNA, lipids, and proteins. Thus, EGCG and ascorbic acid were evaluated for their ability to scavenge the more biologically relevant $\text{H}_2\text{O}_2/\cdot\text{OH}$ by CL assay *in vitro* (Fig.3). Figure 3 shows that the effects of EGCG and ascorbic acid on $\text{H}_2\text{O}_2/\cdot\text{OH}$ increased in a dose dependent manner. The EGCG efficiently inhibited $\text{H}_2\text{O}_2/\cdot\text{OH}$ at low concentrations from 140 μ mol. It was the most effective 220 μ mol (97.23%) and had higher scavenging capacity on $\text{H}_2\text{O}_2/\cdot\text{OH}$ than ascorbic acid. The enhanced antioxidant activity of EGCG might be related to its special molecular structure appeared to be

important for these actions, which includes catechol groups, gallate groups, and hydroxyl groups [14]. In other words, the antioxidant activity of EGCG is structure dependent. The three adjacent hydroxyl (OH) groups at positions C-3', -4', and -5' on the B rings of EGCG are more effective in scavenging free radicals than adjacent 2 OH groups at C-3', -4' in other catechins [15]. Moreover, catechins with an additional gallate moiety at C-3 generally hold stronger scavenging effects than non-gallate catechins, that is ECG>EC and EGCG>EGC [16-17].

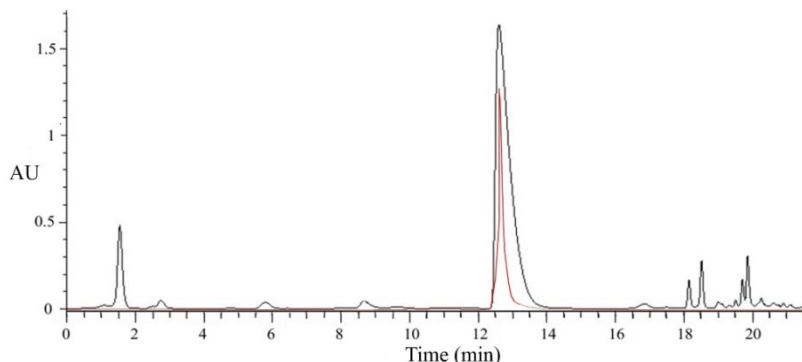


Figure 1. HPLC chromatogram of standard EGCG (red) and the separated EGCG (black). Separation was performed at 25°C and the analytical wavelength was set up for 280 nm.

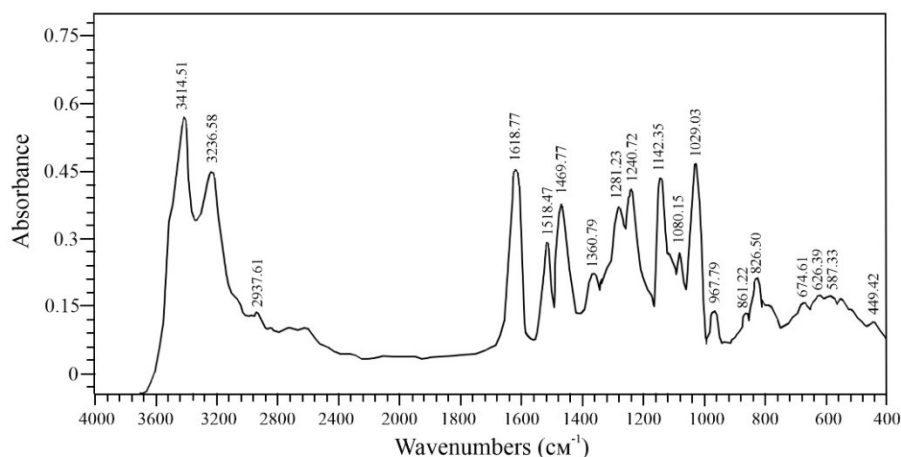


Figure 2. FTIR spectrum: Finger print region between 4000cm⁻¹ to 400cm⁻¹ of the separated EGCG.

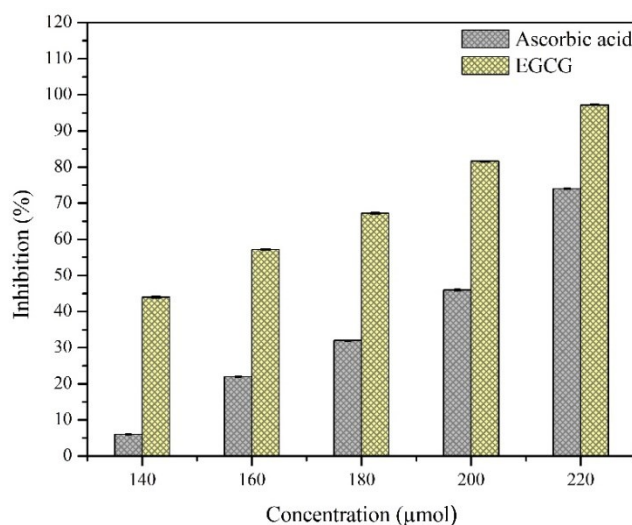


Figure 3. Scavenging effects on lucigenin-dependent CL quenching by the EGCG and ascorbic acid. CL was induced by H₂O₂/[•]OH reacting with lucigenin.

Scavenging effects of EGCG and ascorbic acid on DPPH radicals were performed as described by Liu D et al. [9]. Figure 4 shows the percentage of free radical scavenging effects of EGCG and ascorbic acid *in vitro* by DPPH* assay.

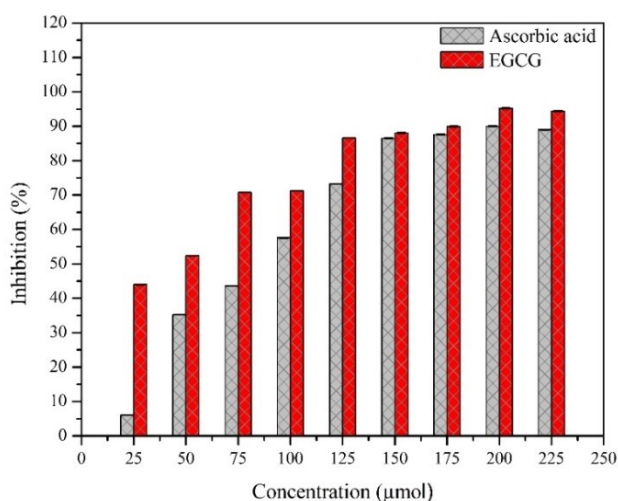


Figure 4. DPPH free radical scavenging activity of EGCG.

The EGCG and ascorbic acid scavenge DPPH radical depending concentration (25-225 µmol). The percentage scavenging activities of EGCG and ascorbic acid on DPPH radical increase with increasing concentration. The EGCG was effective in scavenging DPPH radicals. The maximum activities observed in the highest concentration and the percent of effective concentration value of EGCG is 95.2%, at the concentration of 225 µmol. The EGCG enhanced the antioxidant activity of ascorbic acid significantly by further reducing the DPPH radical. This is due to the prevention of free radical species by EGCG from damaging biomolecules in biological system by its natural hydrogen donating ability [18].

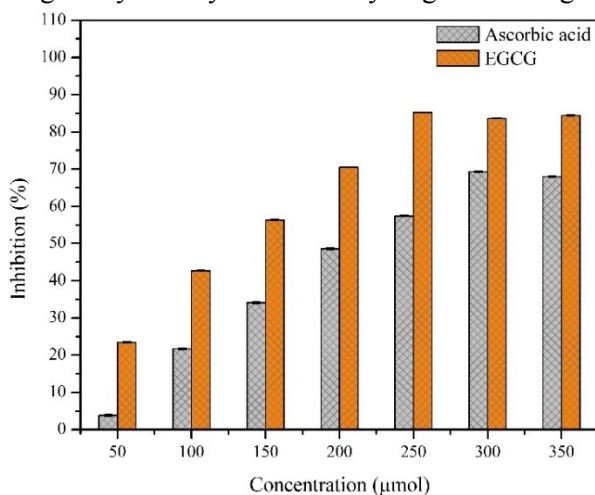


Figure 5. Percent of lipid peroxidation inhibition (MDA) at a varieties concentration of EGCG.

The process of lipid peroxidation is often monitored in dynamics, even on living cells, liposomes using various techniques. Lipid peroxides (LOOH*) are unstable and decompose to form a complex series of compounds including reactive carbonyl compounds. Polyunsaturated fatty acid peroxides generate malondialdehyde (MDA) and 4-hydroxyalkenals (HAE) upon decomposition. The measurement of MDA has been used as an indicator of lipid peroxidation. We are tested MDA scavenging activity of EGCG and ascorbic acid using Zhang et al. method [11]. Fig. 5 shows the consumptions of EGCG and ascorbic acid in liposomes prepared from PC phospholipids in the presence of TBA. In the present study, the ability of EGCG was compared to ascorbic acid. The results of EGCG and ascorbic acid, which was tested at a variety of concentrations, were inhibition in the levels of MDA. EGCG shows more effective 85.3% of inhibition of MDA at 250 µmol than ascorbic acid which was 69.3% of inhibition at 300 µmol. Even in the presence of an intact cellular antioxidant protein defense system, EGCG inhibited MDA production.

The EGCG have powerful antioxidant effects *in vitro*, inhibiting lipid peroxidation by acting as chain-breaking, peroxy-radical scavengers or via their reducing capacities (catalysis of electron transport, ability to scavenge free radicals) [19]. The optimized EGCG concentration showed admirable free radical-scavenging effect. Moreover, the EGCG was able to suppress MDA level and ROS level to a significant extent *in vitro*.

4. Conclusion

The results obtained in the present study is one of our works making antioxidant product to treat diseases from the influence of radiation and cancers caused by free radicals. The EGCG of Sencha green tea has been successfully purified 46.8 ± 0.21 mg/g using column and HPLC chromatographic methods. The functional groups of the EGCG chemical structure was confirmed by FT-IR analysis. *In vitro* antioxidant activity of the EGCG was investigated by CL ($\text{H}_2\text{O}_2/\cdot\text{OH}$), DPPH radical scavenging, and lipid peroxidation assays (MDA). These methods have proven the effectiveness of the EGCG in comparison to that of the reference standard antioxidant, ascorbic acid. These *in vitro* assays indicated that the EGCG is a significant natural antioxidant which might be helpful in preventing the progress of various oxidative stresses. This results suggest that the EGCG may be used as potential functional ingredients of food, cosmetics, drugs and natural health products for health promoting purposes. Furthermore, the *in vivo* assays of EGCG bioactivities needs to be assessed prior to clinical use.

References

1. Rice-Evans, C. Implications of the mechanisms of action of tea polyphenols as antioxidants *in vitro* for chemoprevention in humans. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 220, 262–266 (1999).
2. Higdon J.V., Frei B. Tea catechins and polyphenols: Health effects, metabolism, and antioxidant functions. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 43, 89–143 (2003).
3. Rice-Evans C. Implications of the mechanisms of action of tea polyphenols as antioxidants *in vitro* for chemoprevention in humans. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 220, 262–266 (1999).
4. Hussain, S.P., Hofseth, L.J., Harris, C.C., Radical causes of cancer. *Nat.Rev.Cancer*, 3(4), 276-285 (2003).
5. Cooke, M.S., Evans, M.D., Dizdaroglu, M., Lunec, J., Oxidative DNA damage: mechanism, mutation, and disease. *Faseb. J.*, 17(10), 1195-1214 (2003).
6. Na HK, Surh YJ. Modulation of Nrf 2-mediated antioxidant and detoxifying enzyme induction by the green tea polyphenol EGCG. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 1271–1278 (2008).
7. Kumar, A., Thakur, B.K., De,S., Selective extraction of (–) epigallocatechin gallate from green tea leaves using two-stage infusion coupled with membrane separation, *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2568-2577 (2012).
8. Amarowicz, R., Shahidi, F., & Wiczowski, W., Separation of individual catechins from green tea using silica gel column chromatography and HPLC. *Journal of Food Lipids*, 10(2), 165-177 (2003).
9. Liu D, Hu H, Lin Z, et al., Quercetin deformable liposome: preparation and efficacy against ultraviolet B induced skin damages *in vitro* and *in vivo*. *J Photochem Photobiol B*, 127, 8–17 (2013).
10. Tamba, Y., and M. Yamazaki. Single giant unilamellar vesicle method reveals effect of antimicrobial peptide magainin 2 on membrane permeability. *Biochemistry*. 44, 15823–15833 (2005).
11. Zhang J., Stanley R. A., and Melton L. D., Lipid peroxidation inhibition capacity assay for antioxidants based on liposomal membranes. *Mol. Nutr. Food Res.* 50, 714-724 (2006).
12. Makrigiorgos G. M., Detection of lipid peroxidation on erythrocytes using the excimer-forming property of a lipophilic BODIPY fluorescent dye. *J. Biochem. Biophys. Methods* 35, 23-35 (1997).
13. Ying Zhonga, Chao-Mei Mab, Fereidoon Shahidia, Antioxidant and antiviral activities of lipophilic epigallocatechin gallate (EGCG) derivatives, *Journal of Functional Foods*, 4, 87-93 (2012).
14. Ran, Z.H.; Chen, C.; Xiao, S.D. Epigallocatechin-3-gallate ameliorates rats colitis induced by acetic acid. *Biomed. Pharmacother.*, 3, 189–196 (2008).
15. Wang, R.; Zhou, W. B.; Jiang, X. H. Reaction kinetics of degradation and epimerization of epigallocatechin gallate (EGCG) in aqueous system over a wide temperature range. *J. Agric. Food Chem.* 56, 2694–2701 (2008).
16. Arts, I. C.; van, P. B.; Hollman, P. C. Catechin contents of foods commonly consumed in The Netherlands. 2. Tea, wine, fruit juices, and chocolate milk. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1752– 1757 (2000).
17. Pelillo, M.; Biguzzi, B.; Bendini, A.; Gallina, T. T.; Vanzini, M.; Lercker, G. Preliminary investigation into development of HPLC with UV and MS-electrospray detection for the analysis of tea catechins. *Food Chem.* 78, 369–374 (2002).
18. Devika PT, Prince SM. (–)Epigallocatechin-gallate (EGCG) prevents mitochondrial damage in isoproterenol-induced cardiac toxicity in albino Wistar rats: A transmission electron microscopic and *in vitro* study. *Pharmacological Research*, 57, 2008, 351–357.
19. Rudnicki, M.; Oliveira, M.R.; Pereira, T.V.; Reginatto, F.H.; DalPizzol, F.; Moreira, J.C.F. Antioxidant and antiglycation properties of *Passiflora alata* and *Passiflora edulis* extracts. *Food Chem.*, 2007, 100, 719-724.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА САЖИ И ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЯ

© Ж.Ванчинхуу¹, Э.Баянжаргал², М.Тамара³, Ж.Дулгуун¹¹ - Кафедра физики, Факультета науки, Монгольского государственного университета. Их сургуулийн гудамж-1, г.Улаанбаатар 14201, Монголия. e-майл: j.vanchinkhuu@num.edu.mn² - Аналитическая лаборатория, Отдел материаловедения, Институт физики и технологии, Академия Наук Монголии. e-майл: e.bayanjargal@ipt.ac.mn**Аннотация**

Продукты сгорания, такие как сажа и зола от сжигания угля, были проанализированы с помощью различных анализов. Определены некоторые физические свойства частиц сажи и золы от сжигания угля. (i) ИК-спектр от них был проанализирован и определены типы связей соединений. Радикалы углеводородов преобладают в ИК спектре сажи. Сравнение ИК-спектра сажи и золы говорит о том, что в саже наблюдается множество органических соединений, функциональных групп связей C-H, тогда как они уменьшаются, а неорганические соединения увеличиваются в золе. (ii) Рентгеноструктурный анализ золы показывает, что они существуют в кристаллической и аморфной фазах. Однако кристаллические фазы в саже увеличиваются с температурой горения. Размер частиц золы и сажи определяется. (iii) Результаты спектроскопического исследования комбинационного рассеяния света показывают, что сажа и зола содержат неупорядоченную структуру графена, которая проявляется в 2D-полосе.

Ключевые слова: FTIR, рамановский спектроскопический анализ, сажа, зола, состав угля, полоса поглощения, аморфная и кристаллическая фаза, структурный анализ.

RESULTS OF ANALYSIS ON SOOT AND ASH FROM COAL COMBUSTION

J. Vanchinkhuu¹, E. Bayanjargal², M. Tamara², J. Dulguun¹¹Department of Physics, School of Science, National University of Mongolia²Analytical laboratory, Division of Material Science, Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciencej.vanchinkhuu@num.edu.mn**Abstract**

Combustion products such as soot and ash from coal combustion have been analyzed by using various analyses. The some physical properties of particulates of soot and ash from coal combustion are determined. (i) The IR spectrum from them was analyzed and the bond types of compounds are determined. The radicals of hydrocarbons are dominated in IR spectrum of soot. The comparison of IR spectrum of soot and ash tells that plenty of organic compounds, functional groups of C-H bonds are observed in soot, whereas they decreases and inorganic compounds increases in ash. (ii) The XRD analysis on ash shows that they exist in crystalline and amorphous phases. However, the crystalline phases in soot increase with temperature of combustion. The size of particulates ash and soot are determined. (iii) Results of Raman spectroscopic study reveal that soot and ash contain disordered structure of graphene which is exhibited by 2D band.

Keywords: FTIR, Raman spectroscopy analysis, soot, ash, coal composition, absorption band, amorphous and crystalline phase, structural analysis.

1. Introduction

Carbon containing materials have revolutionized the field of material science in recent years. New carbon nanomaterials offer a wide range of useful properties that make them very interesting materials to a broad range of applications [1-2]. In addition to that soot and ash have been studied in view of air polluting source. The soot particulates are unwanted result from incomplete combustion, whereas the ash is inevitable consequence of combustion of solid fuel source. The interests in study of these materials have created a strong demand for techniques that can be used to characterize carbon nanomaterials. X-ray diffraction

(XRD) is most widely used in identification of mineral composition in ash [3-5] and soot [6] because it provides qualitative and quantitative information about mineral composition [4, 5]. The inorganic constituents in ash and soot mainly consist of crystalline minerals, amorphous minerals [5]. Since almost 90% of the organic materials contained in combustible material are eliminated during combustion process, the composition ash becomes so few, but soot from combustion is enriched by volatile organic compounds. In this manner, fuel source is separated to two groups due to combustion process. Combustion products of various fuels have been studied intensively in last decades [3-8]. Since the impact of organic compounds decreases and no longer interferes in the infrared absorption, the infrared analysis is widely used for ash investigations. This analysis provides very useful information about the minerals and compounds in ash. Also, the infrared spectroscopy is commonly used for soot characterization because it is more suitable for determining chemical compounds. Raman spectroscopy is most sensitive to highly symmetric covalent bonds with little or no natural dipole moment. The carbon-carbon bonds that make up soot and ash fit this criterion perfectly. So, the Raman spectroscopy is able to provide wide information about their structure. The objective of this study is to identify the composition, compounds and bond types of carbonaceous soot and ash produced from coal combustion by using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and Raman spectroscopy.

2. Materials

The soot from coal combustion and ash, residual of combustion were taken in the present study as materials. Ash is formed from noncombustible and inorganic constituents in fuel as well heteroatoms (atoms other than carbon and hydrogen). During the combustion process, coal parts are mechanically broken up into fragments because of thermal stresses and initial structural imperfection. Because of evaporation volatile organic compounds in fragments during the combustion, the locations are opened to form pores at surface. Due to the process, fragments are changed to porous residuals. At the end particulates become porous enough to disintegrate into small fragments of mineral matter in parent coal. Ash may melt down at high temperatures and they obtain spherical form due to surface tension. The other carbonic particulates formed in combustion processes are soot which are produced from volatile components in fuels. They are not pure carbonic material and they contain hydrogens, absorbed hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons. It forms in result of sequenced processes such as pyrolysis, oxidation, chemical reactions and growing processes on surface reactions.

3. Sampling

The soot and ash analyzed in this article are products from coal combustion in heating stove which is widely used for residential Mongolian ger and small houses. For collecting, we used chimney of five sections, each of which has 0.67 m length. Soot is collected on chimney surface in result of inertial and condensation settlement when smoke from combustion is ascending, but the amount and properties of soot collected on distinguished height are different to each other. The soot settled on inner surface of each section was removed and collected. The amount of soot settled on collecting surface depends on type and composition of fuel, fuel quantity, combustion regimes, as well climate and weather conditions. The sampling time for each section depended on the amount of sample that could be collected on surface, which was different at each section and varied 3-5 days. Since the combustion in a stove of the type is nearly complete, it is required to combust much more fuel for significantly long time for collecting high amount of soot. The numeration of sections starts from the highest one as the same in Ref [6]. The ash sample studied was the bottom ash of the combustion used in soot collection. The temperature changes linearly along the height of stove. Temperature decreases on height as $T = -1.18y + 630$. The average temperature corresponding to sections is given in Table 1.

Table 1. Average temperature corresponding to sections

	Section 4	Section 3	Section 2	Section 1
Height of censor, cm	100.5	167.5	2.345	301.5
Average temperature T, °C	511.41	432.35	627.2329	274.23

4. Instrumentation and technique

Since mineral matter plays an important role in coal conversion such as combustion, gasification, and pyrolysis, much work has been done on the identification and characterization of minerals in coal and coal ash by various analytical techniques over the past two decades. For identification of minerals, X-ray diffraction (XRD) is most widely used because it provides qualitative and quantitative information about

composition. Recently, however, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy has received much attention because it has been successfully used for the analysis of both organic functional groups and mineral composition. In fact, FT-IR spectroscopy has advantages over XRD for the identification of minerals because it allows for identification of both crystalline and amorphous phases, especially the mineral transformations due to heating. Besides FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy is potentially useful tool compound analysis, since it is highly sensitive to the composition and structure of a sample material. Raman spectroscopy is one of non-destructive technique, which allows determination of the degree of structural order in carbon containing material as well functional groups in samples. The results of XRD analysis were taken by using X-ray diffractometer MAXima_X XRD-7000. The data processing in analysis was executed by the software X'Pert HighScore Plus v2.0a which has databases ICSD and ICDD-PDF2, internationally accepted for XRD pattern analysis. FTIR spectrometric information of soot and ash was obtained by using IR Prestige-21, Shimadzu FTIR. All the spectra were recorded at room temperature. For these samples ATR correction was not done. For illustration and interpretation of FTIR spectrum, we have used KnowItAll(R) Informatics System.

5. Results and conclusions

At previous stage, we studied ash and soot of base layer by XRD technique and results were given in Ref. [6]. In that stage we determined the compounds in samples as well amount of crystalline and amorphous phases. We identified the amount of amorphous phase reaches 50% in ash and 89% in soot. Also we determined the crystalline size giving the XRD spectrum by Debay-Scherrer formula.

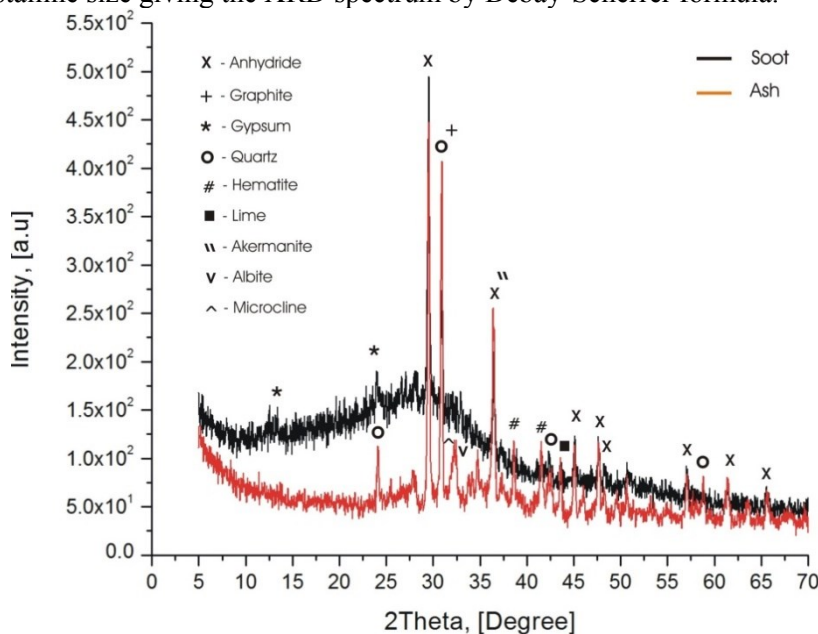


Fig. 1. XRD pattern for soot and bottom ash.

At present stage we have analyzed soot from third section and ash by X-ray diffractometer. The X-ray pattern of samples for qualitative analysis is viewed in Fig. 1. For composition, two samples don't coincide each but most of compounds and minerals are detected in two pattern.

FTIR analysis

We showed the FTIR spectrum of soot and ash on Fig. 2. We didn't intend to interpret all spectra in initial stage yet characteristic bands were considered. One should notice that the spectra are divided in three regions split at 2200cm^{-1} and 1000cm^{-1} and each region uses a different scale. Because the many absorption bands of samples are generally located at relatively low frequencies, the second derivative spectra in the range $1600\text{--}400\text{cm}^{-1}$ helps us to resolve the overlapping bands. Two peaks of weak intensity appearing at 2345 and 2360cm^{-1} are observed in all samples of soot and ash. These peaks indicate that presence of carbon dioxide functional group. The bands are assigned to antisymmetric stretching of rotations CO_2 groups. The intense absorption band at 1155cm^{-1} may be related to medium stretching sulfur compounds. Sulfur containing compounds are indicated by XRD analysis. Another feature that can be observed in the FT-IR spectra of soot at various heights is that the signal at 1720cm^{-1} , corresponding to carbonyl groups disappears almost completely in the ash sample. The weak intensity band at $3030\text{--}3350\text{cm}^{-1}$ is related to stretching associated vibrations of --OH groups in aromatic rings and aliphatic structures. Medium intensity band at

1616 cm^{-1} with the overtone at 3200 cm^{-1} is associated to NH_2 deformation bonds in amines. The bands 1000-1300 cm^{-1} are related to vibration of bonds in various oxygen-containing groups. We notice that the region 1000-1300 cm^{-1} is a complex section of the infrared spectra where signals corresponding to aromatic C-C and C-H plane deformation structures can overlap with signals corresponding to ether C-O-C stretching groups. A weak absorption around 416.8 cm^{-1} in soot is from S-S stretching bond and it is also observed in the FTIR spectrum ash. The presence of mineral quartz in the coal ash is indicated by the presence of peak around 1,600 and 1,100 cm^{-1} . A sharp peak at 677 cm^{-1} may possibly be due to carbon dioxide. Si-O bending vibrations contribute to the strong absorption at 594 and 613 cm^{-1} .

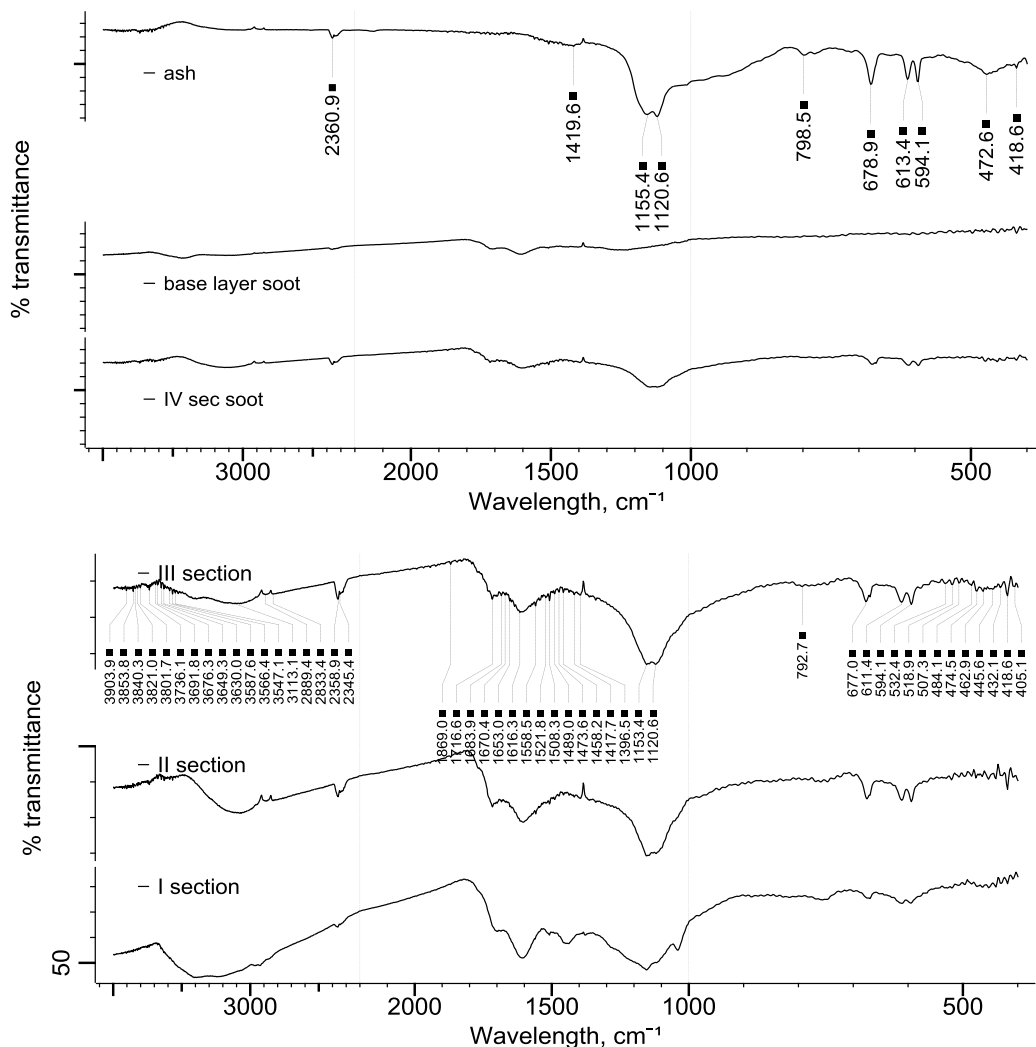


Fig. 2 FTIR spectra of ash and soot samples.

Raman Spectroscopic study

We studied ash and soot by using Raman spectroscopy. In this study, the soot samples taken in FTIR were not studied individually, only the mixture of them was taken in study. The Raman spectrum of soot and ash is shown on Fig. 3. From the spectrum of samples most bands of two samples are similar, but they have several characteristic bands which aren't coincide to each other.

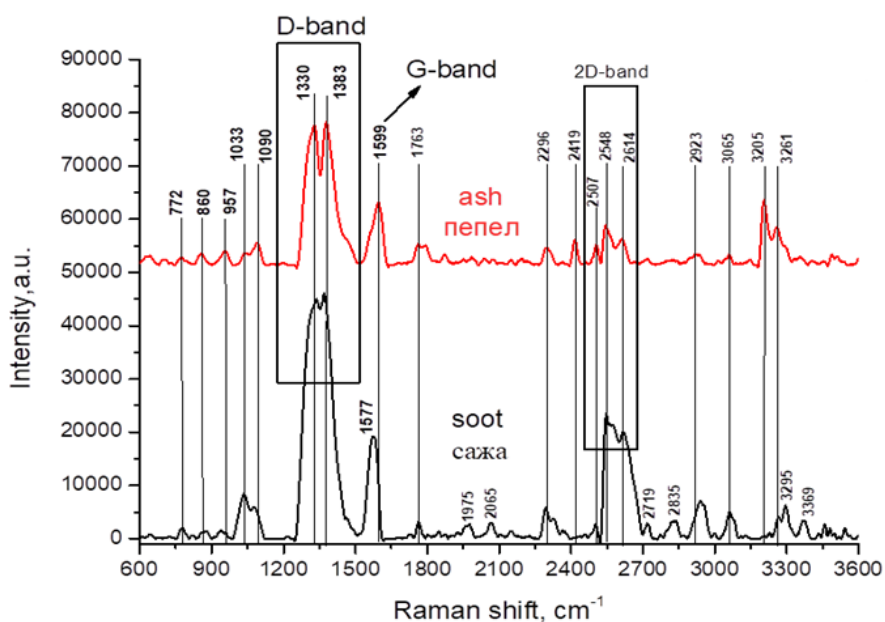


Fig. 2. Raman spectrum of ash and soot

Moreover, the shapes of bands are seen changed. The overlapping bands explicit that soot and ash contain compounds of similar polarizability of molecules. The D band is caused by disordered structure of graphene which is actually disorder in sp^2 hybridized carbon system. The graphite crystal exhibits always G band (at 1599 cm^{-1}) which arises from the stretching of C-C bond in graphitic material in samples. The strong peaks in the range 2500-2700 with G band confirm the existence of 2D band in two samples.

Acknowledgement

This work is supported by the fundamental research project titled “Study of materials from discharging processes” (No. ScFr 2019/18), financed by the Mongolian Foundation for Science and Technology.

References

1. M. Sharon, et al., (2008). Defence Science Journal. 58. 460-485.
2. Z.Yanyan et. al. (2018). ACS Omega, 3 (8), 9126-9145.
3. B. Manoj et. al. (2012). Int. J. Electrochem. Sci., 7 3215–3221.
4. A. Sadezky et. al., Carbon, 43, 1731–1742.
5. Y.Yin, et. al., (2018). Journal of Energy Institute, 91, 389-396.
6. J.Vanchinkhuu, et. al., (2016). Вестник Бурятского Государственного Университета Химия. Физика, Вып. 2-3, 18-25.
7. K. Popov, et. al., (2009). Coke and Chemistry, 52. 519-522.
8. D.Eggenschwiler, et. al., (2010). Advances in Science and Technology. 65. 225-231.

RESEARCH OF BINDERLESS BRIQUETTE PREPARATION FROM MONGOLIAN LIGNITE AND CHARACTERIZATION OF COKE

© J.Irekhbayar¹, B.Enkhsaruul¹, Jun-ichiro Hayashi²

¹Department of Chemistry, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia (NUM), Mongolia

²Institute for Materials Chemistry and Engineering and //Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University, Japan

Abstract

A sequence of hot briquetting and carbonization (HBC) is a promising technology for the production of coke with a high mechanical strength from lignite, but factors affecting the coke strength have not yet been fully understood. The HBC cokes prepared from 2 lignites (Baganuur and Aduunchuluun coal mines from Mongolia) in this study showed diverse tensile strength (e.g., from 3.7; 2.5 to 14.6; 15.6 MPa in the preparation at 200°C and 112 MPa for hot briquetting and 1000°C for carbonization), and the coke strengths could not be explained by differences in commonly used structural properties of the parent lignites, such as elemental composition and contents of volatile matter/fixed carbon and ash. The resulting cokes had a density as high as 1.043; 1.079 g/cm³ and tensile strength of 14.6; 15.6 MPa, which was 4-6 times that of non-carbonization lignites. Our research results very important to reduce not only air pollution which is faced problem of Mongolia, but also will be a big contribution to the global warming.

To the best of our knowledge, this study has not been carried out before.

Key words: Mongolian lignites, hot briquetting, carbonization, tensile strength.

1. Introduction

It is recognized that brown coal and lignite are not suitable feedstock of metallurgical coke that is generally produced from caking coal or its blend with slightly caking or noncaking coals [1]. Production of high quality coke from such lower rank coal is effective in reducing the consumption of coking coal and also in realizing iron-making processes with more blast furnace reaction efficiency, which needs coke with high reactivity and strength [2,3]. Currently our study is going to focus on binderless and hot briquetting of Mongolian lignite. Binderless briquettes have not been introduced to Mongolian industry and market yet. The detailed study needs to be investigated much in order to support to Mongolian economy also the world environmental issues.

To the best of our knowledge, this study has not been carried out before.

2. Experimental section

Lignite Samples

The lignites were (each 1 kg) collected from Mongolian 2 different coal mines (abbreviations are: Baganuur – “BN”, Aduunchuluun – “AC”). Every as received lignite samples, with a moisture content of 26-50 wt% and particle sizes were 3 mm (3000 µm), were dried in air at ambient temperature until its moisture content decreased to 11wt % wet, pulverized, and then sieved for collecting a fraction that consisted of particles with sizes smaller than 106 µm, which were employed as the feedstock.

Hot Briquetting and Carbonization

❖ The feedstock particles of:

1. with sized 106 µm of BN, AC (noted as briquettes, <106 µm);
2. ball milled BN, AC (noted as BM cokes);
3. mixtures of BN+AC (ball milled).

Approximately 1.00 g samples were transferred into a 14.1 mm diameter mold and heated to a prescribed temperature at 210°C for 30 min. After confirmation that the time of the content had reached the prescribed time, mechanical pressures of 128MPa were applied by hydraulic loading for 8 min.

The pressure was then released, and the resulting briquette was recovered, while the mold was cooled naturally to ambient temperature (~8 min). The typical diameter and thickness of the briquette were 14.0 and 4.0 mm, respectively.

❖ The briquettes were heated in atmospheric flow of N₂ (purity > 99.9999vol. %) at a rate of 5°C/min up to 1000°C with a holding period of 10 min and then cooled to ambient temperature at an average rate of 100-150°C/min. The resulting cokes were recovered, and its dimensions and mass were measured.

The mechanical strength of the briquettes (BN, AC) and cokes was measured at ambient temperature by means of diametrical compression tests on a testing apparatus, Shimadzu EZ-L. Four samples prepared under the same conditions were subjected to tests. The displacement and loading were measured during the compression at a displacement rate of 2.00 mm/min [1].

Figure 1 and 2 show the yield of coke ($m_{\text{coke}}/m_{\text{briquette}} \times 100\%$) and combined TS data of the samples.

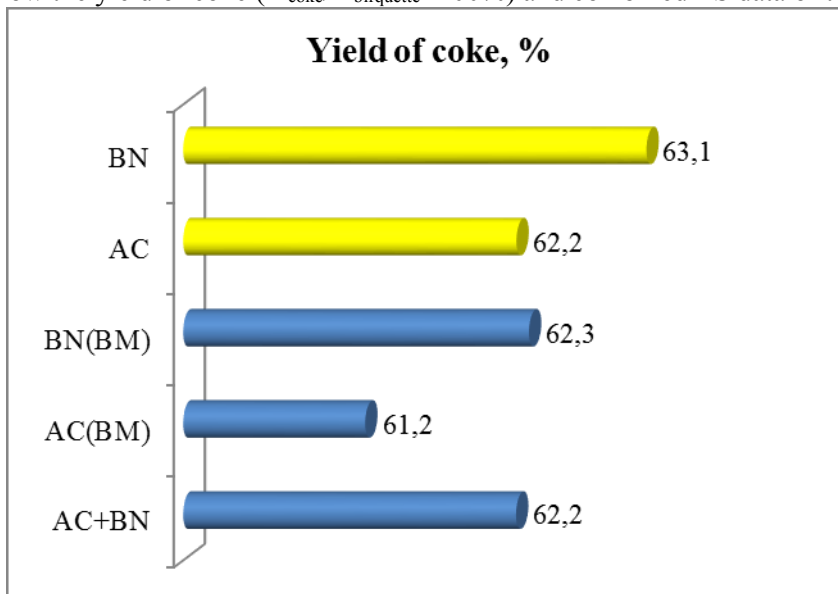


Figure 1. Coke yield, %

Table 1 shows the relationship between TS and density of briquettes, cokes.

Table 1. Relationship between TS and density of briquettes, cokes

Sample	Briquette		Coke	
	density, g/cm ³	TS, MPa	density, g/cm ³	TS, MPa
BN	1.022	3.7	0.903	1.22
AC	1.022	2.5	0.903	3.64
BN(BM)	1.043		1.075	14.30
AC(BM)	1.079		1.069	15.58
BN+AC	1.056		1.057	12.83

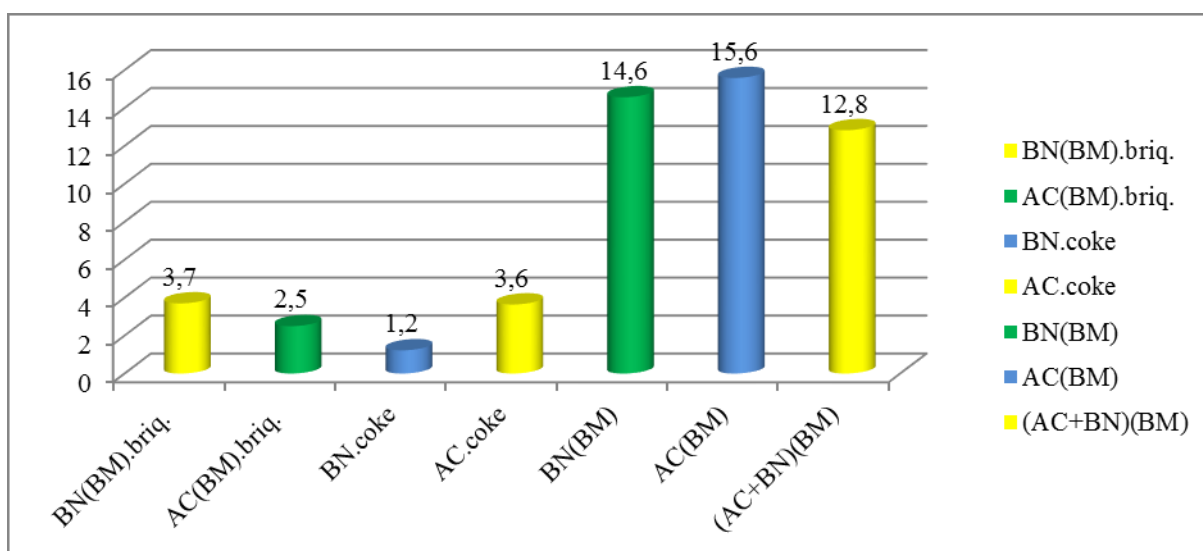


Figure 2. Combined tensile strength (TS, MPa) data of the samples

3. discussion

Results and

Properties of Coke/Briquette Crucial for Strength of Coke. TS of coke is plotted against its bulk density in Table 1. For AC and BN lignite, TS of coke was strongly related to its bulk density. Linear relationships between TS and the bulk density were in broad agreement with that reported for cokes prepared from a Mongolian lignite that were hot briquetted under a variety of mechanical pressure/temperature combinations [4]. Importance of the bulk density, in other words, that of porosity, has been reported by researchers [5,6] who found that the frequency of connected pores or nonadhesion grain boundaries was crucial for the mechanical strength of coke.

The bulk densities and TSs of briquettes before carbonization were also measured. Table 1 shows the relationships between TS of coke and that of briquette. Preparation of a high strength briquette was thus a requirement for producing a high strength coke.

The HBC cokes prepared from 2 lignites (Baganuur and Aduunchuluun coal mines from Mongolia) in this study showed diverse tensile strength (e.g., from 3.7; 2.5 to 14.6; 15.6 MPa in the preparation at 200°C and 112 MPa for hot briquetting and 1000°C for carbonization), and the coke strengths could not be explained by differences in commonly used structural properties of the parent lignites, such as elemental composition and contents of volatile matter/fixed carbon and ash. The resulting cokes had a density as high as 1.043; 1.079 g/cm³ and tensile strength of 14.6; 15.6 MPa, which was 4-6 times that of non-carbonization lignites.

Acknowledgement

This work was funded by grants from the M-JEED 1000 ENGINEEERS. We are thankful to Prof. Jun-ichiro Hayashi, Director of Institute for Materials Chemistry & Engineering, Kyushu University, Japan and for his big support to carry out these investigations successful.

References

1. Aska Mori, Shinji Kudo, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi etc., *Preparation of High-Strength Coke by Carbonization of Hot-Briquetted Victorian Brown Coal*, Energy Fuels 2012, 26, 296–301.
2. Nomura S., Ayukawa H., Kitaguchi H., Tahara, T., etc., *Improvement in blast furnace reaction efficiency through the use of highly reactive calcium rich coke*, ISIJ Int., 2005, 45, 316–324.
3. Naito M., Okamoto A., Yamaguchi K., Yamaguchi, T.; Inoue, Y. *Improvement of blast furnace reaction efficiency by use of high reactivity coke*, Tetsu-to-Hagané, 2001, 87, 357–364.
4. Nishioka, K.; Ohshima, H.; Sugiyama, I.; Fujikawa, H. *Development of the innovative cokemaking process (SCOPE21) for the 21st Century*, Tetsu to Hagané, 2004, 90, 614–619.
5. Patrick, J. W.; Stacey, A. E. *The strength of industrial cokes*, Fuel 1978, 57, 258–264. (33).
6. Arima, T. *The effect of defects on surface-breakage strength of coke*, Tetsu to Hagané, 2001, 87, 274–281.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНОГО КАЛЬЦИТА И МАГНЕТИТА В УСЛОВИЯХ ScCO₂

© Мунхжаргал^{1.Ш}, Энхтур^{2.С}, Бат-Эрдэнэ^{3.Б}, Мунхцэцэг^{4.С}, Оюун^{5.Ж}

¹⁻⁴ Кафедра физики, Государственный Университет Монголии, Улица Университета 1, Улан-Батор 14201, Монголия

е-почта: munkhjargal@num.edu.mn

⁵ Кафедра химии и химической технологии, Улан-Баторский Государственный Университет, Улица Лувсанцэвээнэ, Улан-Батор 13341, Монголия,

е-почта: jambaoyuna@yahoo.com

Аннотация

Представлены результаты термического разложения природного кальцита и магнезита которые проводили в герметичном железном тигле при условиях ScCO₂. Продукты термического разложения были CaO, Ca(OH)₂, и Fe₂O₃. Содержание углерода было постоянным после разложения, элементные содержания Mg, Al, K, Ca были повышены, у Na снижено. Гидроксильная группа воды была проявлена интенсивно в спектре FTIR для образцы кальцита и магнезита после термического разложения при ScCO₂.

Ключевые слова: кальцит, магнезит, термическое разложение, ScCO₂

THERMAL DECOMPOSITION OF NATURAL CALCITE AND MAGNETITE SAMPLES UNDER ScCO₂ CONDITION

Munkhjargal.Sh¹, Enkhtor.S¹, Bat-Erdene.B¹, Munkhtsetseg.S¹, Oyun.J²

¹Department of Physics, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, Ikhsurguuliinstr.1, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

e-mail: munkhjargal@num.edu.mn

²Ulaanbaatar State University, Luvsantseveen's str, Ulaanbaatar13341, Mongolia,

e-mail: jambaoyuna@yahoo.com

Abstract

Heat treatment results of natural calcite and magnetite (wt, %) samples placed in an iron made closed pot are presented. Inside pot in the result of decomposition processing, there were formed CaO, Ca(OH)₂, Fe₂O₃ molecules in the presence of ScCO₂ medium.

Elemental analysis pre-and after heat treatment shows an increase of Mg, Al, K, Ca and a decrease of Na element. However carbon content was remained as it was. Hydroxyl group was formed in the heat treatment. Presence of environmental water at normal temperature plays an important role in this thermodynamic complex system in the presence of ScCO₂ medium.

Key words: thermo decomposition, calcite, ScCO₂, magnetite

1. Introduction

It is been decades using carbonate containing natural minerals in Mongolian traditional medical practices. The study on traditional medicine raw materials has been started since 1990 year by advanced technics[1]. In raw materials used in producing traditional medicine include natural minerals as calcite, dolomite, aragonite and so on. Among these minerals, particularly, interesting point is at ancient time a recovery procedure of bone injury, various wound, liver, gastrointestinal inflammation, oesophagus cancer, heart vessel, haemostasis blood and brain fever via producing calcite ScCO₂ medium by thermal treatment and developing organic substances. Also has been used some kind of iron oxide, silica oxide and ancient fossils material [2].

Nowadays it is established many advantages such in modern, ecofriendly, advanced technology like ScCO₂. However, the technology was still used ancient Mongolian nomadic life style in its manner of use. The use was simple, low cost and eco like technology as mentioned in many studies. Experimental ScCO₂ medium obtaining method was essential comparing those of other methods [1]. The viscosity and high diffusivity of CO₂ occurring in near-critical or supercritical (ScCO₂) state result in enhanced reaction rates for processed

carried out involving these media[3]. In recent years, ScCO_3 has intensified its use in nanotechnology research [4]. Calcite has idiographic, fulfilled composition and structure depending on geological formation [2], therefore strongly attracts researcher's interest. Calcination under pure CO_2 required a very high temperature (960°) as observed also elsewhere[5]. Today magnetite (Fe_3O_4), one of many magnetic materials, is widely investigated for possible magnetic resonance imaging, sensor, and adsorbent[6].

We are purposing to study thermal decomposition samples of natural calcite and magnetite under ScCO_2 condition in this work.

2. Experimentals

1. Samples

Natural calcite (CaCO_3) and magnetite (Fe_3O_4) were used as samples for the current study. In the table 1 heavy elemental contents (the results of ICP-MS measurement) in the samples are shown.

Table 1. Elemental analysis result of the studied samples by mass percent (wt, %)

Sample	Ca	Fe	Al	K	Mg	Na	S	Ti	C	Zn	Sn	W
Natural calcite	38.212	0.022	0.039	0.672	0.085	0.868	0.003	0.002	11.8	-	-	-
Magnetite	-	58.43	0.45	-	-	-	-	-	-	0.32	0.11	0.31

Simultaneously the following elements were found in ppm: Ba, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, P, Sr, V, Zn, Zr, Be, Co, Ga, As, Se, Rb, Y, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Tl, Cs, Sc, La, Ce, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U.

2. Sample preparation procedure

As shown in figure 1 samples of calcite and magnetite were placed in iron made pot in muffle furnace. There is placed 200 mesh. sized 21 g magnetite inside the pot and 1-2 cm sized 60 g natural calcite is outside around of the pot 0.3 g magnetite was added to the calcite sample.



Fig.1 Before heat treatment: how the samples placed in the tool (a), closed version (b) and after heat treatment: how looked the samples (c)

Prepared samples were placed in a muffle furnace and closed. Afterwards the temperature was increased from 22°C to 960°C for 6 hrs with 5 grad/min and awaited for 18 hrs to place out. Thermodynamic condition under 960°C in the presence of ScCO_2 is the pressure from 0.23 to 2 GPa considering $100\text{-}900\text{ kg/m}^3$ density of the medium molecules and $10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ [7] of diffusion coefficient.

Decomposition of the calcite was observed and both samples decomposition particles were interplaced when opening the pot.

Methods Muffle furnace: to 1000°C ; ICP-MS: (IC40A-ICP-OES Optima 7300DV, IC40A-ICP-MS NeXION 300Q) Perkin Elmer. XRD: MAXima_X XRD-7000 diffraction (XRD) analysis was done using Cu anode under the following conditions: tube voltage of 40kV, a tube current of 40mA and the sample were scanned in the range of $2\theta=10\text{-}80^\circ$. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy: Functional groups of the samples were detected by the In situ Fourier Transform Infrared (FTIR) Prestige-21 (Shimadzu, Japan) Spectrometer, in absorbance mode. The sample was firstly handmixed and prepared by grinding with KBr (optimized mass ratio of the sample to KBr was 1:100) using a hand pressing ($\sim 10\text{ mPa}$). Thus, every pellet scanned from 250 times ranged from $400\text{ to }4000\text{ cm}^{-1}$ with a resolution of 4 cm^{-1} . EDS-SEM: The (using HITACHI SU8010 SEM) analysis was done at Functional Material's Physics-Chemical Laboratory of Pedagogical University of Inner Mongolia, China.

3. Results and discussion

Thermal decomposition of calcite after $t\ 960^\circ\text{C}$ with magnetite powder in the presence of ScCO_2 :

Table.2 The elemental content (mass percent, %) of calcite after heat treatment in the presence of ScCO₂

Sample	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	S	Ti	C
Natural calcite	0.046	39.978	0.598	0.395	0.150	0.053	0.004	0.003	11.7

Comparing elemental contents of natural calcite to those of heat treatment sample the content of Al, Ca, Fe, Mg was increased but the content of K, Na decreased (Table 1 and 2). It is considerable that Fe content change that might be caused by added magnetite to the origin one. Other elements such as S, Ti, C remained as they are. Regarding to the carbon dioxide environment in the pot during the heating it is interesting to notice carbon content.

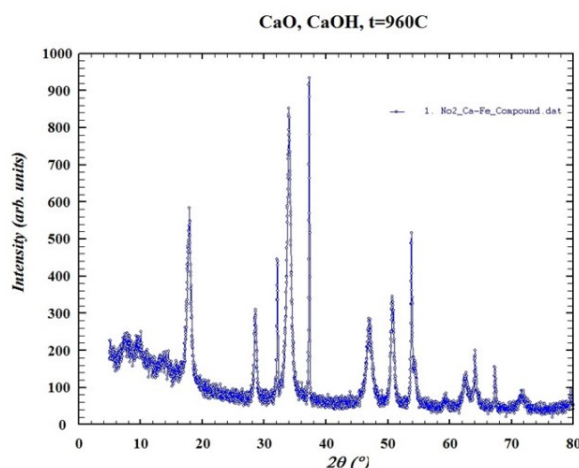


Fig.2 XRD for EDX-XRD results value for sample of CaCO₃ mixed with Fe₃O₄ powder after heat treatment at 960°C in the ScCO₂ medium. It shows amorphous structure of the calcite decomposition products, calcite oxide (CaO) and calcite hydroxyl (Ca(OH)₂), under high temperature treatment. EDS-XRD:

Table.3 EDX-XRD results value for sample of CaCO₃ mixed with Fe₃O₄ powder after heat treatment at 960°C in the ScCO₂ medium

Elements	Intensity (c/s)	Atomic %	Atomic Ratio	Conc, wt. %
C	12.65	6.315	1.0000	3.4370
O	83.15	67.301	10.6580	48.7959
Al	4.16	0.409	0.0648	0.5001
Ca	329.38	25.851	4.0939	46.9535
Fe	0.86	0.124	0.0196	0.3135

After heat treatment Fe₃O₄ magnetite sample contains higher percent of C, O, Ca but lower percent of Fe (Table.3). We observed calcite sample small particles in the pot of magnetite sample.

Table.4 EDX-XRD results value for sample of CaCO₃ mixed with Fe₃O₄ powder after heat treatment after 960°C in the ScCO₂ medium.

Elements	Intensity (c/s)	Atomic %	Atomic Ratio	Conc, wt. %
C	3.21	3.883	1.0000	1.8809
O	183.26	61.811	15.9169	39.8797
Na	3.61	0.972	0.2504	0.9015
Mg	34.79	6.392	1.6460	6.2667
Al	15.19	2.211	0.5694	2.4059
Si	42.17	5.226	1.3456	5.9184
K	7.67	0.737	0.1897	1.1615
Ca	10.93	1.073	0.2762	1.7336
Fe	104.34	17.695	4.5568	39.8517

After heat treatment in the ScCO_3 medium CaCO_3 with magnetite powder and Fe_3O_4 samples contain similar percent of carbon but increased content of O, Al, Fe (see. Table. 3 and 4). An increase of Fe can be caused mixture of samples during the treatment.

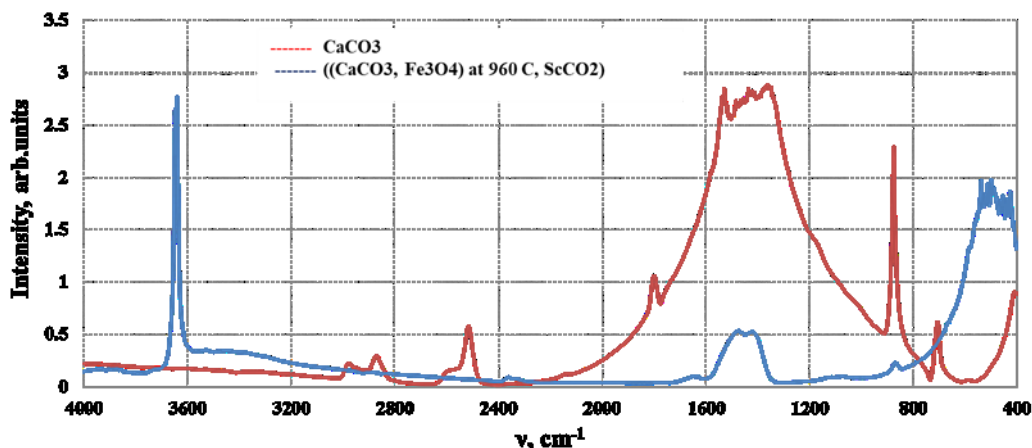


Fig.3 FTIR spectra of CaCO_3 mixed with Fe_3O_4 powder after heat treatment at 960°C in the ScCO_2 medium

CaCO_3 : FTIR is well established analytical technique for analysis of both organic and inorganic matters. Chemical bonds including oxides (iron oxides, calcium oxides, oxide-hydroxides etc.) easily excite giving types of vibrations. In figures show absorption spectra of CaCO_3 and Fe_3O_4 samples at two different temperatures (20°C and 960°C). Multiple vibrations have been occurred among a sharp peak at a wave number of 3646 cm^{-1} in the heat treated spectrum of CaCO_3 sample. According to the chemical reaction track at normal temperature in the presence of air medium CaO can be produced $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. Therefore, the absorption might be caused by hydroxyl group in $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Carbonate bands are around 2500 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} and 870 cm^{-1} respectively. Two asymmetric absorption peaks at 875 cm^{-1} and 706 cm^{-1} are associated with calcite [8]. The studied sample is highly hydrated. It is evidences appearances of sharp intense peaks around 1532 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} and 1361 cm^{-1} . In the heat treatment, these bands became weak intense. Various mineral oxides are activated to the vibration in the area of $537\text{--}426\text{ cm}^{-1}$ under heat treatment.

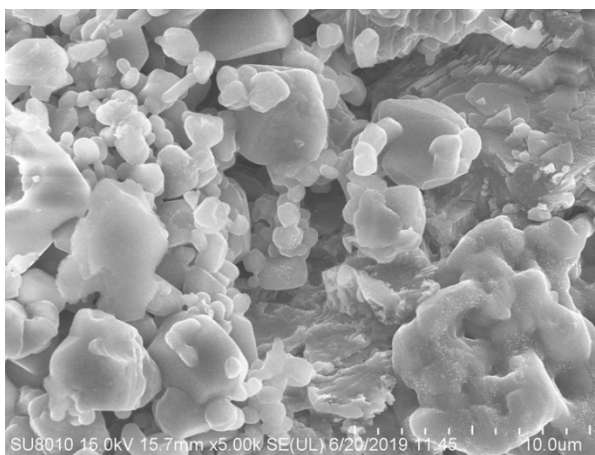


Fig.4 SEM image for sample of CaCO_3 mixed with Fe_3O_4 powder after heat treatment at 960°C in the ScCO_2 medium

Figure 4 shows CaCO_3 with added magnetite powder sample after heat treatment at 960°C . We see amorphous CaO and formation of CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

CaCO_3 with magnetite powder in the ScCO_2 medium in the heat treatment at 960°C :

Elemental content of C and O remained constant, in the decomposition of natural calcite with magnetite powder (Table.1). Calcium oxide and hydroxyl magnetite formation in this sample results Ca content (1.55 wt, %). Ca content (63.71 wt, %) has increased in hematite and magnetite sample caused by the small particles from magnetite sample in the pot.

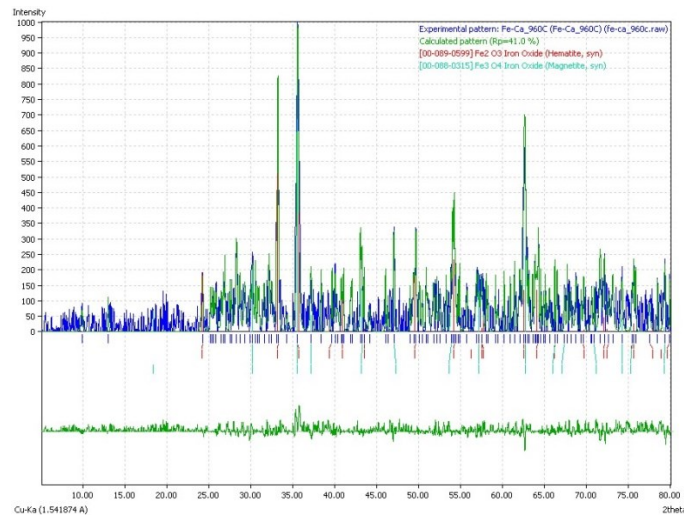


Fig.5 XRD for Fe_3O_4 sample after heat treatment at $960^\circ C$ in the $ScCO_2$ medium

XRD Fe_3O_4 after $960^\circ C$ under $ScCO_2$ presents shown in figure 5. It can be seen that material have dominant composition compound is Fe_3O_4 with level 58.43% , then followed by impurities that oxide, mainly of Al, Zn and W respectively 0.45%, 0.32% and 0.31%.

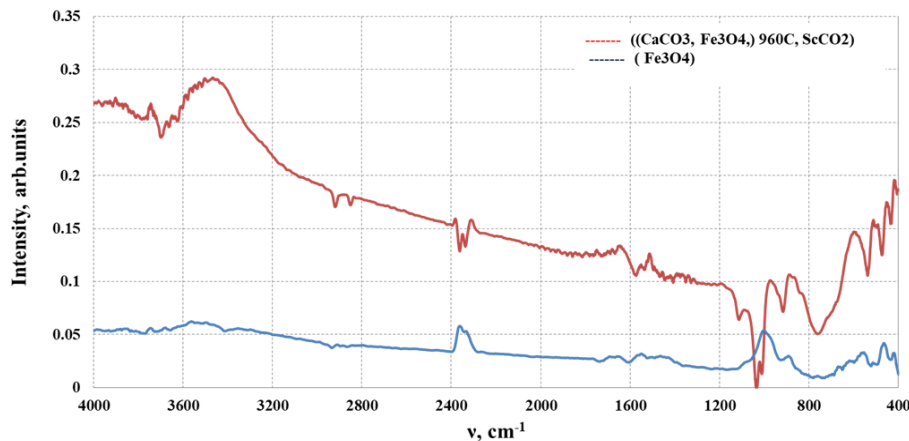


Fig.6 FTIR for samples of Fe_3O_4 powder sample after heat treatment at $960^\circ C$ in the $ScCO_2$ medium

Fe_3O_4 : Characterization peaks in the spectrum of FeO_4 are around 3560 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} and 550 cm^{-1} . Iron oxides vibration bands are in the $550\text{--}470\text{ cm}^{-1}$. Hydroxyl group vibrations in the surface of the object are observed in the area of 3560 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} . Intense peak at 1000 cm^{-1} might be from carbonate weak vibration that could be sensible to the FTIR technique. For Fe_3O_4 powder sample after heat treatment $960^\circ C$ in the $ScCO_2$ medium is similar to the general appearance of FTIR spectrum by work Roto [6]. But the calcium sample does not determine silica content in our work. However, 1100 cm^{-1} , $2850\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ and 973 cm^{-1} absorbance strips are shown [6]. The roasting temperature was higher than $850^\circ C$ and the effect of CaO on the phase transformation of iron oxides was still unclear [9, 10, 11, 12]. Previous researches have studied more about the convert of iron oxides during the magnetizing roasting process [13] but few researchers have studied gangue composition on the transformation of iron oxides.

SEM images of the Fe_3O_4 sample after $960^\circ C$ under $ScCO_2$ is presents in fig.7. It is the morphological condition of magnetite powder after heat treatment at $10.0\text{ }\mu\text{m}$ by $5.00\times$. These different clump is an agglomeration of very small particles formed by calcination processes.

Carbon content in the samples remained constant evidenced there was no CO_2 leakage during the heat treatment. CO_2 that formed decomposition of calcite has good diffusion through minerals lattice, therefore leads an increase in elemental contents. Amorphous CaO structure can be caused by the increase of Mg content. We used calcite sample with big sized particles ($1\text{--}2\text{ cm}$). In the calcite except pores of water in nano and micro level. Our experimental condition of $ScCO_2$ medium may be modified Fe_3O_4 into Fe_2O_3 . H_2 molecule is Fe reductant. SEM evidences amorphous CaO structure. Therefore the thermodynamic condition (pressure and temperature) can be pleasant for the surface adsorption of metals.

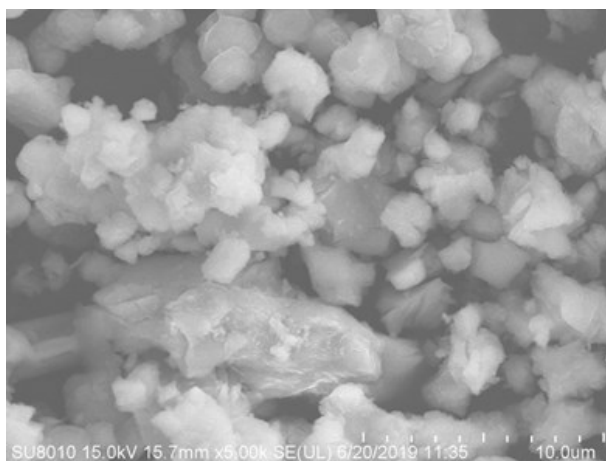


Fig.7 SEM image for Fe_3O_4 powder sample after heat treatment at $960^{\circ}C$ in the $ScCO_2$ medium

4. Conclusion

Decomposition processing under thermal treatment (up to $960^{\circ}C$) was done on the natural calcite magnetite samples. During the decomposition of calcite in the presence of CO_2 it was formed $ScCO_2$ medium. This medium was influenced to modify original sample and its elemental contents through crystal lattice diffusion of its minerals. Infrared spectra presented formation of CaO , $Ca(OH)_2$, Fe_2O_3 molecules in the $ScCO_2$ medium after heat treatment. Molecules of CO_2 , H_2O play an important role for these complex system. In the $ScCO_2$ medium in the interaction between magnetite, hematite and CO iron was released via CO and H_2 , moreover managing the pressure of the thermodynamic system. Therefore, iron made pot was used in traditional Mongolian medical mineral formulization technology. Amorphous state of CaO adsorbing iron and modifying magnesium content. In the future we are directing into the study of $Ca-Fe$ compound in this complex system under various thermodynamic state parameters.

Acknowledgements

The authors would express their heartfelt thanks to researchers Bayanjargal.E and Baymbasuren.Ts of Natural Sciences laboratory of Institute of Physics and Technology Academy of Science Mongolia.

References

1. J. Oyun Separation of medical nanopowder from the natural minerals by supercritical CO_2 . Mongolian Journal of Chemistry, 2013, 14(40), p. 66-70
2. J. Oyun Studies of origin of medical minerals of Mongolia. Proceedings of the 9th Asian Conference on Analytical Sciences, Jeju, Korea, 2007. p.137
3. G.Montes-Hernandez, F.Renard,N,Geoffroy, L.Charlet, J.Pironon, Calcite precipitation from CO_2 - H_2O - $Ca(OH)_2$ slurry under high pressure of CO_2 , Journal of Crystal Groth 308(2007) 228-236].
4. SUPERCRITICAL FLUIDS: NANOTECHNOLOGY AND SELECT EMERGING APPLICATIONS, B. CHEHROUDI, Combust. Sci. and Tech., 178: 555–621, 2006]
5. Valverde, J.M.; Sanchez-Jimenez, P.E.; Perejon, A; Perez-Maqueda, L.A. CO_2 multicyclic capture of pretreated/doped CaO -looping process. Theory and experiments.Phys.Chem.Phys.2013, 15,(28), 11775-11793
6. Surface Modification of Fe_3O_4 as Magnetic Adsorbents for Recovery of Precious meatal, [htt://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79586](http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79586)
7. www.dpva.info
8. Киселева.М.С Синтез магнитных сорбционных материалов и подготовка проб с использованием микроволнового излучения для определения некоторых экотоксикантов различной природы. Диссертация. Москва 2018
9. Z.-J. Su, Y.-B. Zhang, B.-B. Liu, J. Chen, G.-H. Li and T. Jiang: Sep. Sci. Technol., 51 (2016), 1900.
10. K. O. Jang, V. R. M. Nunna, S. Napugoda, A. V. Nguyen and W. J. Bruckard: Miner. Eng., 60 (2014), 14.
11. C. Li, H.-H. Sun, J. Bai and L.-Y. Li: J. Hazard. Mater., 174 (2010),71.
12. Y. Yu and C. Qi: J. Wuhan Univ. Technol., 26 (2011), 176
13. Zijian SU, Yuanbo ZHANG, Yingming CHEN, Guanghui LI and Tao JIANG, Reaction between CaO and Fe_3O_4 under $CO-CO_2$ Atmosphere at $800^{\circ}C-1000^{\circ}C$, ISIJ International, Vol. 57 (2017), No. 1, pp. 62–67

ОПТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОДНОГО И НЕСКОЛЬКИХ СЛОЕВ MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 И WSe_2

© Г. Монхсайхан¹, Р.Буянжаргал¹, Б.Одонтуяа¹, Д.Отгонбаяр¹,
Д.Наранчимэг¹, Л. Сарантуяа², Н.Тувжаргал³

¹ – Школа Прикладных Наук, Монгольский университет науки и техники, Улаанбаатар, Монголия, 14191. э-майл: gmunkhsaikhan@must.edu.mn

² – Физико-технологический институт, Монгольской академии наук, проспект Энхтайван 54б, Улаанбаатар, Монголия, 13330.

³ – Физический факультет, Школа искусств и наук, Национальный университет Монголии, Улаанбаатар 14201, Монголия

Аннотация

Мы предлагаем исследование для выявления одного и нескольких слоев дисульфида молибдена, диселенида молибдена, дисульфида вольфрама и диселенида вольфрама. Количество слоев определены с помощью оптической микроскопии. Один и несколько слоев дихалькогенидов переходных металлов переносятся на подложках SiO_2/Si . Было показано, что подложки SiO_2/Si с толщиной 270 нм SiO_2 обеспечивают высокую оптическую контрастность, что облегчает оптическую идентификацию дихалькогенидов переходных металлов.

Ключевые слова: дихалькогениды переходных металлов, оптическая идентификация, прозрачная подложка, оптический контраст.

OPTICAL IDENTIFICATION OF FEW LAYERS OF MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 AND WSe_2

G.Munkhsaikhan¹, R.Buyanjarjal¹, B.Odontuya¹, D.Otgonbayar¹,
D.Naranchimeg¹, L. Sarantuya², N.Tuvjargal³

¹ – School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology, Khoroo 8, Bagatouruu, Ulaanbaatar, Mongolia, 14191. E-mail: gmunkhsaikhan@must.edu.mn

² – Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Enkhtaivan ave 54b, Ulaanbaatar, Mongolia, 13330.

³ –Department of Physics, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

Abstract

We propose a study to identify mono- and few-layers of molybdenum disulfide, molybdenum diselenide, tungsten disulfide, and tungsten diselenide. The number of layers is determined by optical microscopy. The single and few layers of the transition metal dichalcogenides transferred onto SiO_2/Si substrates. SiO_2/Si substrates with 270 nm thickness SiO_2 have been shown to provide high optical contrast, enabling optical identification of the transition metal dichalcogenides easier.

Keywords: Transition metal dichalcogenides, optical identification, transparent substrate, optical contrast

1. Introduction

After the rediscovery of graphene by A. Geim and K.Novoselov in 2004 with use of so-called called “Scotch tape method” [1], the mechanical exfoliation method has established to be as one of the powerful tool to isolate two-dimensional material from bulk layered crystal [2]. Many efforts have made on the development of easy methods to identify thin flakes. These based on the observation of the apparent color when they are transferred onto a SiO_2/Si surface. On this substrate, there is a dependency of the apparent color of the flake with its thickness due to thin-film interference effects have been developed to identify 2D materials and to determine their number of layers [3-4].

Optical microscopy is decided as a reliable and non-destructive method identifying the atomically thin and thick layers. This technique is valid for the less thickness of 2D materials. They can be observed through an optical microscope, because of the wavelength dependent reflectivity of the dielectric/2D material system [2]. This dependence can be exploited to easily identify and isolate 2D material single layer flakes by modifying the substrate dielectric thickness and permittivity. In addition to increasing the visibility, the use of different substrate materials may improve the performance of the produced devices if the chosen substrate has good dielectric properties [5–7].

In this work, we study the visibility of several 2D materials, such as MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. We explore the use of silicon dioxide (SiO₂), which is almost exclusively used nowadays to fabricate nanodevices based on 2D materials. We show how the use of 285 nm of SiO₂ spacer layer (the standard in graphene and MoS₂ research nowadays) has its maximum contrast value at 460 nm, in the deep-blue/violet part of the visible spectrum.

2. Experimental

MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ samples were prepared out of a synthetic bulk crystals grown by vapor transport method (Graphene Supermarket, USA and 2D materials, Shanghai, China). First, we mechanically exfoliate bulk MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ using adhesive Scotch tape. These cleaved thin flakes on Scotch tape are deposited on a target substrate and rubbed by cotton stick to further cleave them. Subsequently, the flakes are transferred onto two different silicon substrates: one with a 285 nm thick SiO₂ oxide layer on top and another one with a 75 nm thick Si₃N₄ layer. The latter thickness was chosen after the theoretical analysis in order to maximize the contrast at a wavelength of 550 nm [9]. After the Scotch tape is removed, 1L and multilayer MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ are left on the substrate.

Few layer flakes are examined under an optical microscope (Nikon Eclipse LV100) and the number of layers of MoS₂ is determined by a combination of quantitative optical microscopy and atomic force microscopy. Here, contact mode atomic force microscopy used instead of tapping mode to avoid artifacts in the thickness determination. The number of layers of MoSe₂, WS₂ and WSe₂ has been defined by quantitative optical microscopy.

3. Results and Discussion

In order to evaluate the potential of SiO₂ to enhance the optical visibility of 2D semiconductors we have first calculated the optical contrast of monolayer MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ as function of the illumination wavelength for substrates with SiO₂ layer of different thickness. The model is based on the Fresnel law and more details can be found in the literature [2,5]. Briefly, the optical contrast of atomically thin materials is due to a combination of interference between the reflection paths that originate from the interfaces between the different media and thickness dependent transparency of the 2D material that strongly modulates the relative amplitude of the different reflection paths. These two effects combined lead to color shifts (dependent on the thickness of the 2D material) that can be appreciated by eye.

The 2D nanolayer is modeled as a thin homogeneous film of thickness d_1 with complex refractive index n_1 , where $\text{Re}(n_1)$ is the optical refractive index and $-\text{Im}(n_1)$ is the absorption coefficient. Previously published values for the refractive indices and absorption coefficients of bulk MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ are available in the literature [8–10]. The SiO₂ layer of thickness d_2 is optically characterized by a wavelength-dependent refractive index $n_2(\lambda)$ with only a real part [20], ranging from 1.47 at 400 nm to 1.455 at 700 nm. As the thickness of the Si layer (525 μm) is several orders of magnitude larger than the corresponding skin depth, it can be considered as a semi-infinite film. For visible light incidence, the intensity of reflected light from the stacking of two thin films on top of a semi-infinite layer is given by [11]

$$R(n_1) = \left| \frac{r_1 e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)}}{e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)}} \right|^2 \quad (1)$$

where

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (2)$$

are the relative indices of refraction and $\phi_i = \frac{2\pi d_i n_i}{\lambda}$ are the phase shifts induced by changes in the optical path.

The visibility of the TMDC films is characterized in terms of the Michelson contrast [12]

$$Contrast = \frac{R_{mat} - R_{SiO_2}}{R_{mat} + R_{SiO_2}} \quad (1)$$

where R_{mat} is the reflected intensity with the material and R_{SiO_2} is the intensity without the material. If the value of the contrast is zero, the material is not detectable; if the value is between 0 and -1, the material appears darker than the substrate; and if it is between 0 and +1, the material is brighter than the substrate.

In order to determine optimal conditions for the optical detection of nanolayers we used results from Benameur et al [13]. For all four materials and SiO₂ thickness lower than 300 nm, the contrast for visible light wavelengths exhibits two characteristic bands with high, positive contrast and one band with negative contrast. The two bands with positive contrast roughly correspond to SiO₂ thickness in the 50–100 nm and 200–300 nm range, implying that dichalcogenide nanolayers should, in principle, be visible on substrates with such oxide thicknesses for at least some spectral ranges of the visible light.

Results from quantitative optical microscopy and tapping mode AFM are shown in Figures 1 to 3. Here, single to five-layer (5L) MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ nanosheets with clean surfaces were deposited on Si substrates with 270 nm SiO₂ coating layer. AFM measurement indicates that the heights of 1L to 5L of MoS₂, MoSe₂ and WSe₂ nanosheets are 0.8(MoS₂), 2.9, 4.0 (MoSe₂), 1.7, 2.8, 3.6 (WSe₂) nm, respectively. In the case of WS₂ we couldn't image AFM for thinner flakes.

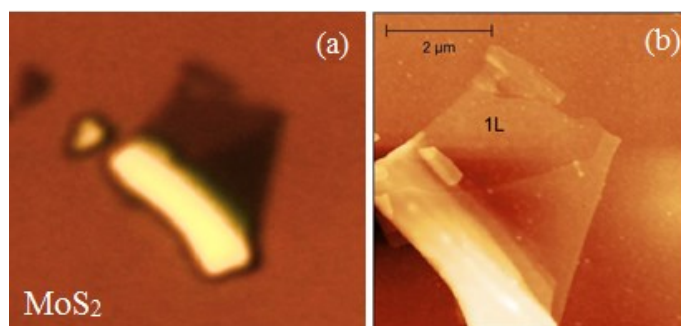


Figure 1. Contrast map of a MoS₂ flake deposited onto a 270 nm SiO₂/Si substrate under illumination with visible light; (b) Topographic atomic force microscopy image.

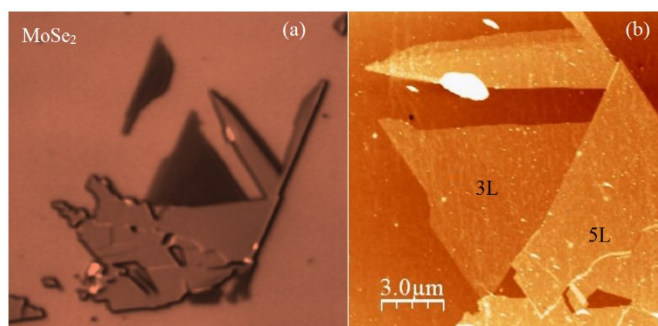


Figure 2. Optical and AFM images of MoS₂ nanolayers deposited on 270 nm SiO₂ with corresponding contrast and height.

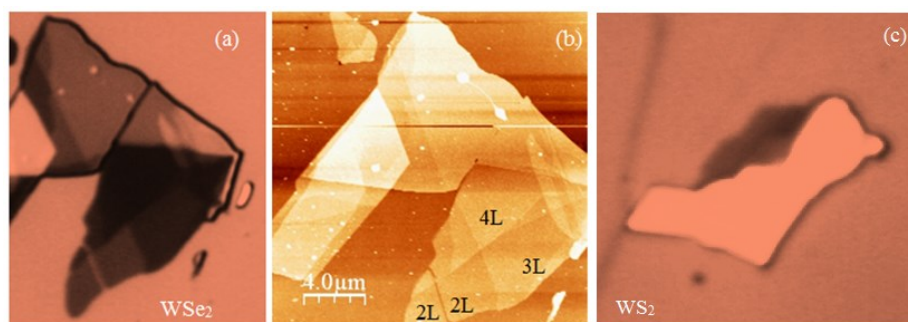


Figure 3. Multilayered WSe₂ flake (a) and WS₂ (b) deposited on a 270 nm SiO₂/Si surface.

4. Summary

To summarize, we have obtained single and few layers of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. Mechanical exfoliation followed by optical and AFM imaging has confirmed that single and multilayer dichalcogenide nanostructures can be visualized on substrates with proposed oxide thicknesses with easy differentiation between structures containing single to few layers. Optical imaging can therefore be used as a simple, non-destructive and low cost method for the detection of dichalcogenide few layers. Further studies will go on with use of different substrate material.

5. Acknowledgments

This work was financially supported by the Science Technology Foundation Project ("Studies of the fabrication of nanostructured WSe₂ and MoSe₂" ShUS-2019/08) of Mongolia.

6. References

- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004, 306, 666–669.
- Blake, P.; Hill, E.W.; Castro Neto, A.H.; Novoselov, K.S.; Jiang, D.; Yang, R.; Booth, T.J.; Geim, A.K. Making graphene visible. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, doi:10.1063/1.2768624.
- Ni, Z. H.; Wang, H. M.; Kasim, J.; Fan, H. M.; Yu, T.; Wu, Y. H.; Feng, Y. P.; Shen, Z. X. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Lett.* 2007, 7, 2758–2763.
- Jung, I.; Pelton. M.; Piner, R.; Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Watcharotone, S.; Hausner, M.; Ruoff, R. S. Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets. *Nano Lett.* 2007, 7, 3569–3575.
- Abergel, D.S.L.; Russell, A.; Fal'ko, V.I. Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 063125.
- Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Lidorikis, E.; Qian, H.; Harutyunyan, H.; Gokus, T.; Novoselov, K.S.; Ferrari, A.C. Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. *Nano Lett.* 2007, 7, 2711–2717.
- Roddaro, S.; Pingue, P.; Piazza, V.; Pellegrini, V.; Beltram, F. The optical visibility of graphene: Interference colors of ultrathin graphite on SiO₂. *Nano Lett.* 2007, 7, 2707–2710.
- Beal A R and Hughes H P 1979 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12. 881
- Beal A R, Liang W Y and Hughes H P 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 89. 2449
- Beal A R, Hughes H P and Liang W Y 1975 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8. 4236
- Blake P et al 2007 *Appl. Phys. Lett.* 91. 063124
- Li, H.; Wu, J.; Huang, X.; Lu, G.; Yang, J.; Lu, X.; Xiong, Q.; Zhang, H. Rapid and reliable thickness identification of two-dimensional nanosheets using optical microscopy. *ACS Nano* 2013, 7, 10344–10353.
- M.M. Benameur, B. Radisavljevic, J.S. Heron, S. Sahoo, H. Berger and A. Kis. Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology* 22 (2011) 125706. doi. 10.1088/0957-4484/22/12/125706

Design and Synthesis of Novel small Molecule Donor Materials and their Application in Organic Thin Film Solar cells

©Altan Bolag¹, Zhang Xiaoying², Wu Yun², Ning Jun¹, Altaa Hexig¹, Bao Tana¹, Ojiyed Tegus¹

¹Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010020, China;

²Inner Mongolia Key Laboratory for Environmental Chemistry, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010020, China

Email: altan.bolag@imnu.edu.cn

Organic thin-film solar cells (OSC) are also favored by scientists because of their low-cost, short energy recovery period, light weight, flexible devices and large area processing. In order to achieve the goal of commercialization, more innovations and explorations are needed in the design and synthesis of new materials for donors and acceptors of OSC, as well as in the development of new device structures, so as to achieve higher efficiency.

In this study, two diphenylpyran small molecules **DP1** and **DP2** were designed, synthesized and characterized. The UV-visible absorption spectra and redox potential were measured. Atomic force microscopy (AFM) was used to test the films of these two molecules, and the film formation was observed. The organic thin-film solar cell devices are fabricated by matching the energy level and complementary absorption range of the materials with small molecules. The investigation of their role as donor materials in applications of organic thin-film solar cells were also carried out.

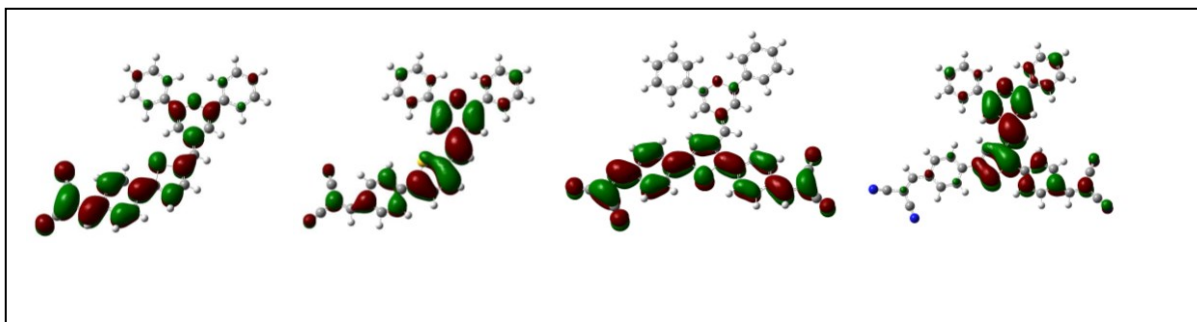


Fig. 1. Molecular orbitals of small molecular donors. (a) LUMO of **DP1**; (b) HOMO of **DP1**; (c) LUMO of **DP2**; (d) HOMO of **DP2**

Acknowledgements: This work is supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21762033), the High Level Talents Scientific Foundation of Inner Mongolia Normal University (Grant No. 2015YJRC001) and High Level Talents Project of Grassland Meritocrat.

References

- [1] Guanqun Ding, Jianyu Yuan, Feng Jin, Yannan Zhang, Lu Han, Xufeng Ling, Haibin Zhao, Wanli Ma. *Nano Energy*, 36 (2017) 356-365.
- [2] Qiaoshi An, Fujun Zhang, Jian Zhang, Weihua Tang, Zhenbo Deng, Bin Hu. *Energy & Environmental Science* 9 (2016) 281-322.
- [3] Wangqiao Chen, Qichun Zhang. *Journal of Materials Chemistry C* 5 (2017) 1275-1302

Effects of polaron in a wurtzite $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ parabolic quantum well under the hydrostatic pressure

© Feng-Qi Zhao , Xiao-Mei Dai

College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Hohhot 010022, P. R. China

E-mail address: zhaofengqi@126.com

Abstract The energy level of polaron and the contributions of different phonons to polaron energy (polaron effects) in wurtzite $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ parabolic quantum well under the hydrostatic pressure is studied by using the Lee-Low-Pines variational method. The anisotropy of the parameters in the system, such as the different optical phonon frequency, dielectric constant, and electron effective mass, as well as their changes with pressure p and coordinate z were taken into account in the theoretical calculation. The ground state energy, transition energy, and polaron effects were calculated numerically as the functions of hydrostatic pressure p , the well-width d and composition x . The results show that hydrostatic pressure affects the ground state energy, transition energy of the polaron and polaron effects in wurtzite $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ parabolic quantum wells. With the increase of hydrostatic pressure p , the ground state energy and transition energy of the polaron slowly decrease in wurtzite $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ parabolic quantum wells, and the contribution of different phonons to polaron energy increases, that is, the polaron effects increases significantly. The contribution of interface phonon slowly increases with the increasing of hydrostatic pressure, while the contribution of confined phonon, half-space phonon and the total contribution of phonons of all branches increases obviously. With the increase of composition x , the contribution of half-space phonon decreases, the contribution of interface increases slowly, the contribution of confined phonon and the total contribution of phonons increases significantly for given well width d and hydrostatic pressure p . Given composition x and hydrostatic pressure p , the ground state energy and transition energy of the polaron decrease with the increase of the well width d , and finally approach the corresponding value of the well material. The well width d dependences of polaron effects behave differently. The contribution of confined phonon increases with the increase of well width, the contribution of half-space phonon decreases with the increase of well width, while the contribution of interface phonon and the total contributions of phonons increase first and then decrease with the increase of well width. Compared with the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ zinc-blende QW, in which the polaron effects is smaller (2.5meV~5.0meV), the polaron effects is larger (42meV~53meV) in the wurtzite $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ parabolic quantum well. Therefore, polaron effect should be considered in the study of the electron energy level in wurtzite $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ parabolic quantum well materials.

Acknowledgments

*The work is supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11664031 and 11264027).

Studies on preparation and microstructure of Si-rich silicon nitride thin films containing Si quantum dots

© Zhou Bingqing*, Bu Xinxin , Ding Desong

College of Physics and Electron Information of Inner Mongolia Normal University, Key Lab of Physics and Chemistry for Functional Material, Huhhot 010022, China

*Tel: +86 13654883713, Email: zhoubq@imnu.edu.cn

Abstract

Si-rich silicon nitride thin films were deposited by plasma chemical vapor deposition at low temperature with high purity SiH₄, NH₃ and H₂ as the reaction gas source. The samples were annealed under nitrogen protection in an annealing furnace. The annealing temperature was 500°C, 700°C and 950°C, and the annealing time was about 90 minutes. The properties of the thin films were characterized by Fourier transform infrared absorption spectroscopy, Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The experimental results show that the Si-H bond and N-H bond were completely broken when annealing temperature higher than 700°C, and the H atom overflows film. The fracture of Si-H bond produces a large number of silicon dangling bond, the fracture of N-H bond combines with the surrounding silicon atoms to form the Si-N bond, which increases the number of Si-N bonds in the film. At the same time, the peak of the Si-N bond gradually moves towards the direction of high wave number. The RBM model analysis showed that the number of Si atoms bonding N atoms increases, while the Si / N ratio of the film is fixed, resulting in more silicon precipitation out of the film, which combine into Si-Si bonds and condensates into silicon quantum dots embedded in the matrix material of SiN_x. Through the analysis of photoluminescence spectrum, it was found that the defect state recombination in the sample caused the appearance of four luminous peaks, P₁, P₂, P₃ and P₅. It is generally believed that the luminescence peak of P₄ is caused by the quantum confinement effect of silicon quantum dots. And the P₄ luminescence peak moves with the annealing temperature increasing between 510-550nm, indicating that the scale of silicon quantum dots increase with the annealing temperature. The growth of silicon quantum dots with the annealing temperature led to the red shift and blue shift of the P₄ emission peak, and the size of the quantum dots was calculated to be 3.01nm and 3.05nm. Raman spectral analysis also showed that in the film sample small crystalline grains of silicon were condensed out at wave number of 510 cm⁻¹ in 700°C high temperature annealing. The two test analyses corroborate each other.

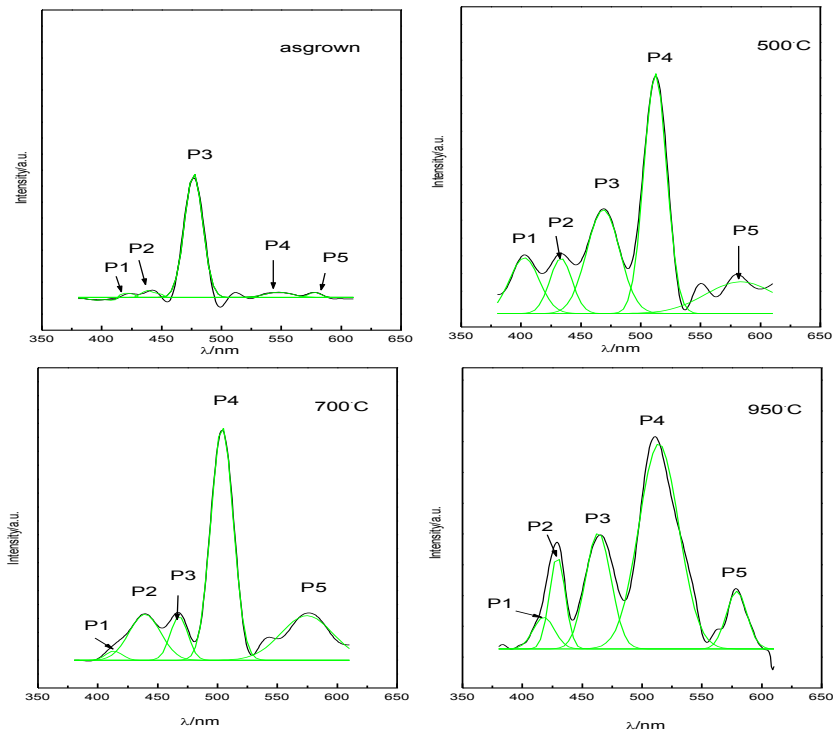


Fig. PL spectra of the samples annealed at different temperatures and after deposition

Keywords: *plasma enhanced chemical vapor deposition, silicon nitride film, silicon quantum dots, high temperature annealing, microstructure*

Acknowledgements: The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51262022, 21663018).

Effects of radio-frequency power and deposition pressure on structures and properties of silicon-rich silicon nitride thin films

© Zhou Bingqing, Sun Jiaxin, Gu Xin, Weng Xiuzhang

College of Physics and Electron Information of Inner Mongolia Normal University, Key Lab of Physics and Chemistry for Functional Material, Huhhot 010022, China

*Tel: +86 13654883713, Email: zhoubq@imnu.edu.cn

Abstract

Silicon-rich silicon nitride thin films have been grown by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at 13.56 MHz on glass and N-type monocrystalline silicon substrate using high purity NH_3 , N_2 and SiH_4 as reactant gas sources by changing of radio-frequency (RF) power and deposition pressure. The samples were characterized by the ultraviolet-visible (UV-Vis) light transmittance spectra, Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR) and an X-ray (XRD) diffraction, respectively. The results showed that both the rf power and deposition pressure increase promote the deposition rates. However, the increase of rf power leads to the decrease of optical band gap, the increase of refractive index, and the increase of deposition pressure leads to the widening of optical band gap. The increase of rf power leads to the increase of the silicon atoms in the thin films and the transition of the films to the silicon-rich state. As the deposition pressure increase, the probability of N atoms entering the films increase and the thin films change to a nitrogen-rich state. At a certain pressure, when the rf power is changed, the average grain size in the films decrease by XRD analysis. Based on the above analysis, the deposition pressure and rf power have important effects on the microstructure and optical properties of the thin films. By properly adjusting these two parameters, the silicon-rich silicon nitride films with good density can be obtained.

Keywords: *plasma enhanced chemical vapor deposition, silicon-rich silicon nitride film, rf power, deposition pressure, microstructure.*

Acknowledgements: The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51262022, 21663018).

The effect of Eu-doping on optical absorption properties of SmB₆ nanoparticles

© Da Wei Cheng, Hong Yan Zhang, Xiao Jian Pan, Feng-Qi Zhao, Li Hong Bao

Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional

Materials, College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University

Email: baolihong@imnu.edu.cn

In present work, the multiple rare-earth hexaborides Sm_{1-x}Eu_xB₆ (x=0~0.8) nanocrystalline powders have been prepared by the solid-state reaction of SmCl₃·6H₂O, Eu₂O₃ with NaBH₄ at 1150°C. The crystal structure, grain morphology and optical absorption properties of synthesized powders are investigated by the XRD, SEM, TEM and ultraviolet-visible(UV-vis) spectrometer. As result, the Eu-doped SmB₆ nanoparticles were composed by the *CsCl* type single-phase with space group of *pm-3m*, and the average grain size is about 40-80nm with perfect cubic morphology. The optical absorption measurement result indicates that the absorption valley of nanocrystalline SmB₆ shows a red-shifted from 697 nm to 892 nm due to increasing Eu doping content, which means the tunable optical absorption of nanocrystalline Eu-doped SmB₆. Density functional theory (DFT) is used to explain the absorption properties of Eu doped SmB₆. The calculation results reveal the 4f state of Eu changed the electronic state density (DOS) near the Fermi surface of SmB₆, and the Eu doping reduced the total kinetic energy of SmB₆ electrons results into the shift to longer wavelength direction of absorption spectra.

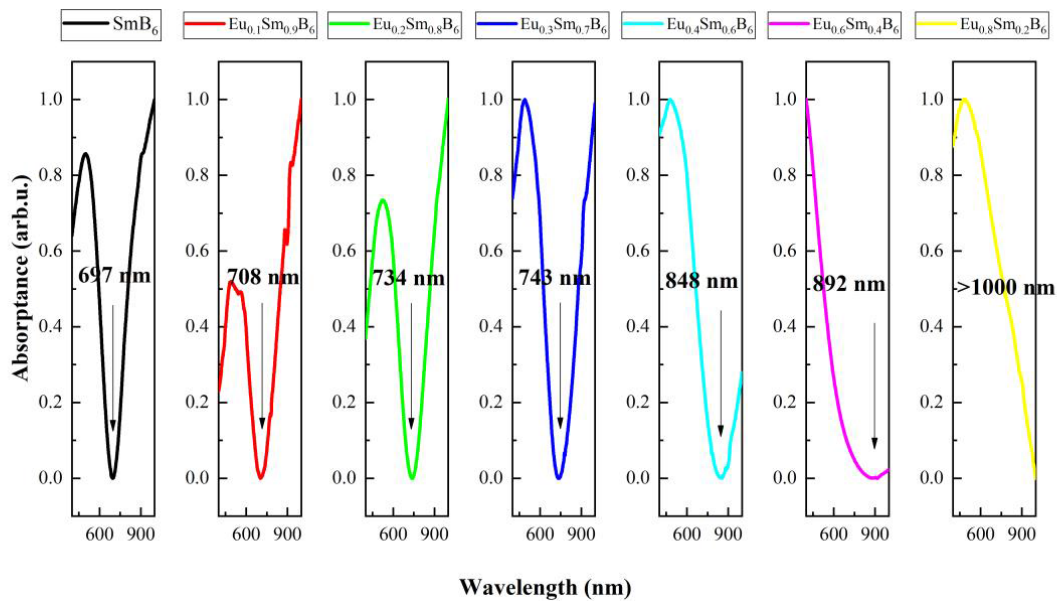


Fig. 1. Optical absorption curve of Sm_{1-x}Eu_xB₆

References

- [1] Luomeng Chao, Lihong Bao, Junjie Shi, Wei Wei, O.Tegus, Zhidong Zhang, J. Alloys Compd. 622(2015)618.
- [2] L.H. Xiao, Y.C. Su, X.Z. Zhou, H.Y. Chen, J. Tan, H. Hu, J. Yan, P. Peng, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 041913.
- [3] S. Kimura, T. Nanba, S. Kunii, T. Sukuki, T. Kasuya, Solid State Commun. 75 (1990) 717.

Study liquid crystal properties and light absorption properties of the lanthanum (III) complexes

© Naren Gerile^{1,2}*, Jinkang Zhang, Ying Zhang, Tana Bao, O Tegus^{1,2}

¹College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China;

²Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

email: naren88@hotmail.com

Abstract: In this work, a series of New compounds novel mixed ligand complexes of lanthanum(III) of the type $\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}_4)_3$, and $\text{La}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_3)_3$ have been successfully synthesized. The IR spectral data indicate the bidentate mode of coordination of different polar groups ligands. ¹H NMR and ¹³C NMR confirms the proposed structure of the lanthanum(III) complexes. The XRD, SEM and TEM studies indicate that they are variety of structural forms solids consisting of Submicron particles which make larger particles due inter-molecular hydrogen bond formation.

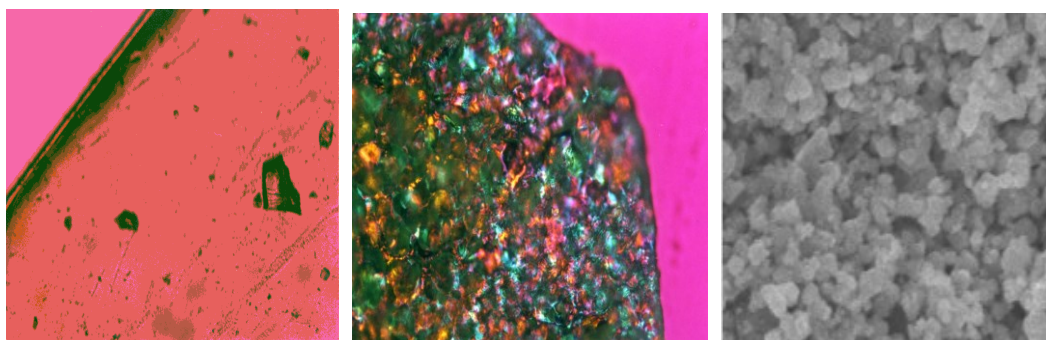


Fig.1 Optical textures observed patterns of glass state and liquid crystal state complex ; SEM micrographs of liquid crystal complex

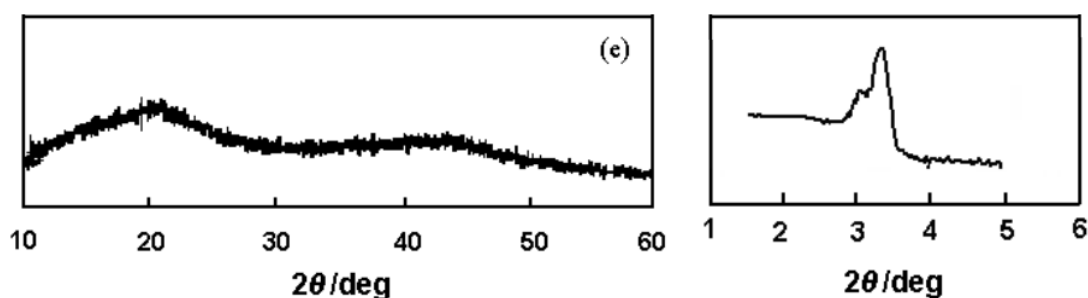


Fig.2 XRD profiles for liquid crystalline $\text{La}(\text{oct-ser})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Acknowledgements: This work is supported by the national natural science fund project (21663018), and the natural science fund project of Inner Mongolia (2018MS02011).

Preparation of polyhydroxy aluminum modified coal-series kaolin and its fluorine adsorption performance

Hairihan Zulchin, Tegshi Muschin, Bao Agula, Meilin Jia

Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, Inner Mongolia, China

Email: tegshi@imnu.edu.cn

Kaolin, a cheap and abundant inorganic mineral, is natural clay. Coal-series kaolin is one kind of kaolin that has rich reserves in China. With the massive exploitation of coal mines, large amount of coal-series kaolin are produced increasing. Causing kaolin resources to be wasted. Inner Mongolia Autonomous Region is rich in the coal-series kaolin resources whose reserves is large, and quality is good. And it is easy to mine, and has high economic value. Kaolin has little adsorbing capacity to pollutants, so it needs to be modified to improve application value.

Fluoride is an important element to prevent dental hard tissue mineralization. The natural fluoride salt present in drinking water can easily enter the human body through the gastrointestinal tract. However, excessive dosages can lead to toxic effects. the maximum drink dosage recommended by the World Health Organization (WHO) is 1.5 mg/L.

Various techniques have been developed to efficiently remove fluoride ions from drinking water such as coagulation, ion exchange, electrocoagulation, nanofiltration and adsorption. Adsorption techniques have attracted attention in recent decades because they are simple, cheap, rapid, and highly efficient. This study mainly uses the kaolin in Inner Mongolia as the raw material, uses the polyhydroxy aluminum to modified kaolin and ball milling kaolin. Explore the defluoridation adsorption material with some advantage just like cheap, recyclable, green and environmentally friendly preparation. In addition to fluorine adsorption properties, adsorption behavior has been discussed in detail.

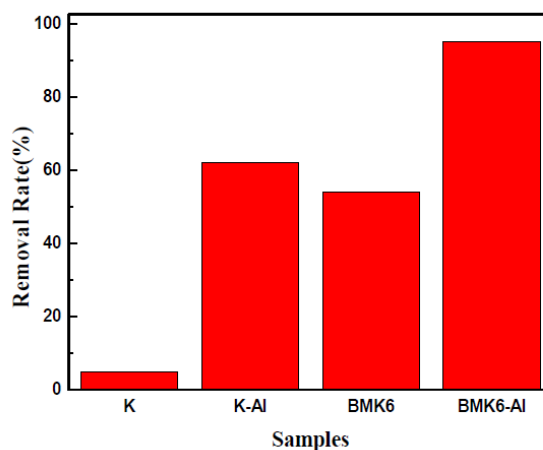
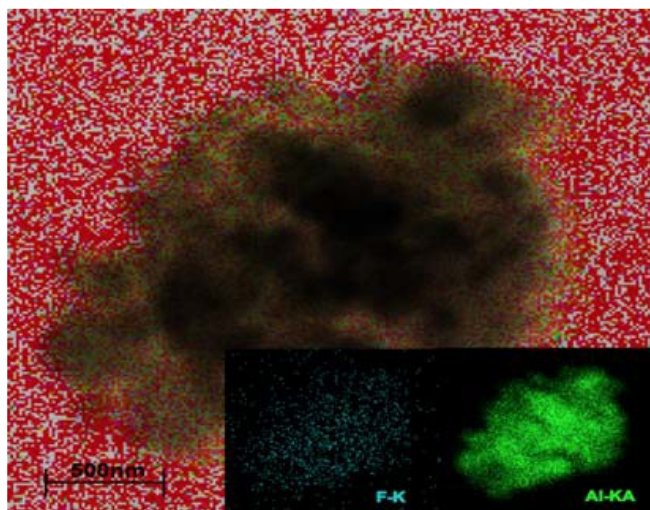


Fig. 1 Distribution of TEM/EDS mapping after

Fig.2 Comparison of removal rate between

Prepared polyhydroxy aluminum modified kaolin were characterized by N₂ adsorption-desorption, XRD, TEM/EDS, XPS et al. TEM/EDS gives distribution of the Al and F elements on the kaolin after adsorption fluoride. The result showed that aluminum and fluoride share similar distributed on the surface of the kaolin, which suggests that Al atoms were the main active sites to bind fluoride ions. After adsorption experiment of fluorine with a concentration of 10 mg/L, removal rate of polyhydroxy aluminum modified kaolin (K-Al) for fluorine were increased to 62%, which was 12 times higher than original clay (K) (5%). After modified by high energy ball milling, the adsorbent (BMK6-Al) showed better adsorption properties than before, the highest removal rate achieved more than 95%.

Acknowledgement

This research was financially supported by the Inner Mongolia Key Laboratory Project on Capacity-Building 2015, and The Collaborative Innovation Center For Water Environmental Security of Inner Mongolia Autonomous Region, China.

Nitrogen doped hierarchical porous carbon material for CO₂ capture

© Zhang Wunengerile, Wu Yun, Muschin Tegshi, Bao Agula*

*Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science,
Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, Inner Mongolia, China*

Email: 1015405789@qq.com

Climate change caused by Greenhouse Gas (GHS) is considered to be one of the greatest environmental threats of our times[1]. In greenhouse gases such as carbon dioxide (CO₂), nitrous oxide (N₂O), methane (CH₄) and chlorofluorocarbons, the concentration of CO₂ plays a leading role in climate change. Among the various methods for reducing CO₂ concentration, CO₂ capture and sequestration (CCS) is considered to be one of the most promising solutions[2]. In this paper, nitrogen-doped porous carbon materials were prepared by template-free method with benzidine as diamine monomer, 3,3',4,4'-biphenyl-tetracarboxylic dianhydride as dianhydride monomer and ethylenediamine(E-BTDC), melamine(M-BTDC) and hexamethylenetetramine(H-BTDC) as nitrogen source, respectively. After that, the catalysts were characterized by XRD, N₂-adsorption desorption, TEM, Raman, FT-IR, and so on. The CO₂ adsorption properties of the nitrogen-doped porous carbon material were then determined. According to the characterization, the prepared material has a hierarchical porous structure and a large proportion of micropores.

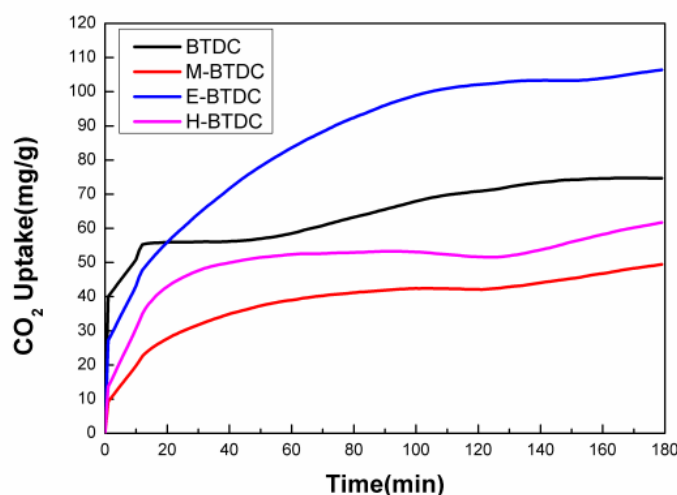


Fig. 1. Relationship between CO₂ adsorption amount and time of a nitrogen-doped porous carbon material.

Fig. 1 is a graph showing the relationship between CO₂ adsorption amount and time of a nitrogen-doped porous carbon material. As can be seen from the figure, the prepared materials have high CO₂ adsorption properties. Among them, the nitrogen-doped porous carbon material (E-BTDC) prepared by using ethylenediamine as a nitrogen source has the highest CO₂ adsorption amount (106.42 mg/g). This is due to the high micropore ratio and the alkaline pyridine nitrogen on the surface of E-BTDC.

Therefore, the high CO₂ adsorption capacity is not only related to the microporous ratio of the material but also to the alkalinity of the surface of the material.

Acknowledgments

The paper is supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia of China (2016MS0212), the University Science Research Project of Inner Mongolia, China (NJZZ16042) and Collaborative Innovation Center for Water Environmental Security of Inner Mongolia Autonomous Region, China (XTCX003)

References

- [1] V. Jimenez, A. Ramírez-Lucas, J. Antonio Díaz, et al. *Environm. Sci. Technol.*, **46**, 7407-7414 (2012).
- [2] C. Changwei, Y. Yanke, H. Chi, et al. *Applied Surface Science*, **439**, 113-121 (2018).

Magnetic and Magnetocaloric Properties of $Gd_{1-x}R_xTiGe$ ($R=Nd, Ho$) Alloys

© O. Tegus, Siqin Bator, Zhang Rui, Te Ligong, Nun Degut, Qian Bai

College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot, China 010022

$Gd_{1-x}R_xTiGe$ ($R = Nd, Ho; x = 0, 0.2, 0.4$) alloys were prepared using high purity elements Nd, Ho, Gd, Ti and Ge and arc-melting method. The phase composition, magnetic properties and magnetocaloric effects in $Gd_{1-x}R_xTiGe$ ($R = Nd, Ho; x = 0, 0.2, 0.4$) alloys were studied in the samples before and after annealing. The annealing process was as follows, heated at 3 C/min to 800 for 43 hours, and then naturally cooled to room temperature. XRD results show that $Gd_{1-x}R_xTiGe$ ($R = Nd, Ho; x = 0, 0.2, 0.4$) alloys form either CeFeSi-type or CeScSi-type tetragonal structure with space group $I4/mmm$. The lattice parameters a , b and c shrink with the increase of Ho doping content, and the cell volume decreases. The Curie temperature of the samples is 379 K, 331 K and 282 K for $x = 0$, $x = 0.2$ and $x = 0.4$, respectively (Fig.1). The $Gd_{0.6}Nd_{0.4}TiGe$ sample was selected to study the magnetocaloric effect in these alloys. The magnetization curves of $Gd_{0.6}Nd_{0.4}TiGe$ sample were measured at different temperatures in the vicinity of its Curie temperature (Fig. 2). The isothermal magnetic entropy changes of 0-1T, 0-2T and 0-3T were calculated by using Maxwell's relation. The results show that $GdTiGe$ is a room temperature magnetic refrigerant, and Ho and Nd can be used to adjust Curie temperature and magnetocaloric effect.

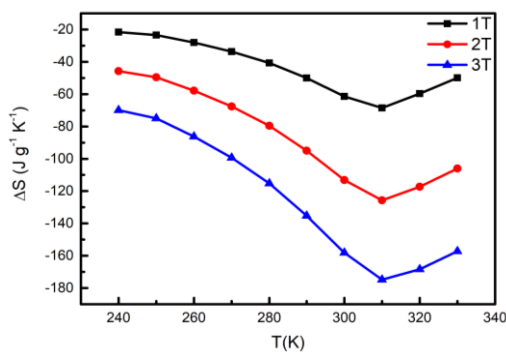
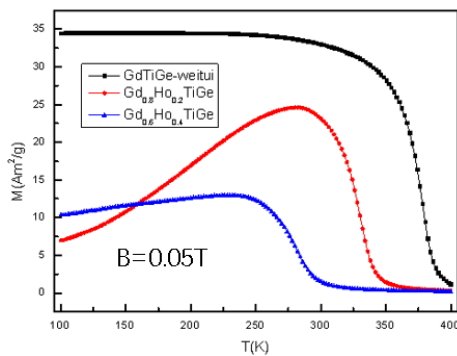


Fig. 1 M-T curves of $Gd_{1-x}Ho_xTiGe$

Fig. 2 Magnetocaloric effects in $Gd_{0.6}Nd_{0.4}TiGe$

Key words: rare earth alloys, magnetocaloric effect, isothermal magnetic entropy change, Curie temperature

Effects of $C_8H_{17}NH_3Br$ Additive on Properties of $CH_3NH_3PbBr_3$ Perovskite Thin Films

© Yanchun Yang^{12*}, Altan Bolag¹², ZiZhan Guan¹²,
Yongjun Cao¹², and O. Tegus¹²

¹ Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, 81 Zhaowuda Road, Huhhot, Inner Mongolia, 010022, China

² School of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, 81 Zhaowuda Road, Huhhot, Inner Mongolia, 010022, China

Email: 20170020@imnu.edu.cn

In our recent report (Journal of Luminescence, 2019, 211, 26-31), the short-chain $C_4H_9NH_3Br$ compound can be used to improve the morphology of $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite thin films by spin-coating the N, N-dimethylformamide solution of CH_3NH_3Br , $C_4H_9NH_3Br$ and $PbBr_2$. In this work, we studied the $C_8H_{17}NH_3Br$ additives have effect on the morphology and optical properties of $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite thin films. With the $C_8H_{17}NH_3Br$ are added, the smaller $CH_3NH_3PbBr_3$ crystals can be obtained, and the optical properties of thin films can be optimized. And the best properties of $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite thin films are obtained with the 0.20 of $C_8H_{17}NH_3Br$ addition in the precursor solution.

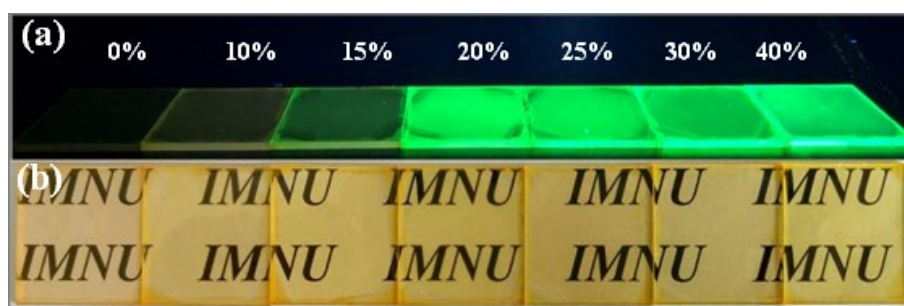


Fig. 1. Digital photographs of the $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite thin films with the different amount of $C_8H_{17}NH_3Br$ addition under UV light (a) and ambient light irradiation (b).

Study on Modified High Voltage (5V) Spinel Lithium Manganate Used for Energy Storage Lithium Titanate Batteries

© Wei Li, O. Tegus, Siqin Bator, Dan Wu

Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China.

Abstract: *Solid electrolyte $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ was used to coat high voltage (5V) spinel lithium manganate. The modified high voltage spinel lithium manganate was used as positive electrode and the lithium titanate as negative electrode. A type of 10Ah energy storage battery was assembled. Charge-discharge and cycle life tests of these batteries were carried out at different temperatures and rates. The results show that coating high voltage spinel lithium manganate improves the high temperature cycle performance of the lithium titanate batteries. The capacity retention ratio of the lithium titanate batteries with the coated high voltage lithium manganate as cathode material increases from 74.8% to 86.5% at 60°C after 2000 cycles compared to the lithium titanate batteries with the uncoated high voltage lithium manganate as cathode material. However, the cycle performance is not affected at -30°C. The low temperature rate performance of lithium titanate batteries is improved by coating high voltage lithium manganate. When the discharge rate is 20C at -30°C, 90.6% of the 1C charge capacity at room temperature of the lithium titanate battery with the coated high voltage lithium manganate as cathode material can be delivered, while the lithium titanate battery with the un-coated high voltage lithium manganate as cathode material can only deliver 80.2% of the 1C charge capacity at room temperature.*

Key words: *Lithium ion battery, High voltage spinel lithium manganate, Titanium lithium battery, Coating.*

Improvement in the performance of inverted planer perovskite solar cells via the interface passivation

© Jun Ning, Wenbin Meng, Bolag Altan, Alata Hexig, Naren Gerile, O. Tegus

Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University Hohhot 010022, China

Email: ningjun@imnu.edu.cn, tegasph@imnu.edu.cn

Perovskite solar cell (PSC) is one of the hotspots in the photovoltaic researches because of its outstanding optoelectronics properties. Among this research, the inverted planer perovskite solar cell attracted the high attentions due to the simple structure and easy fabrication at the low temperature. In the inverted planer perovskite solar cell, the recombination of photo-generated charge carriers at the interface is far more than one at perovskite active layer, which induces the reduction of the photo-electron conversion efficiency. The interface passivation is potential to increase the photo-electron conversion efficiency because of the suppression of charge recombination at the interface. In abstract, poly methyl methacrylate (PMMA) layer is used to modified the perovskite/PCBM interface. PSC device consists of ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PMMA/PCBM/Ca/Al as shown in fig 1(a). The results showd that PMMA layer effectively suppress the carrier recombination at the interface and improved the performance of PSC. The optimum power conversion efficiency of device is enhanced from 14.6% to 16.8%.

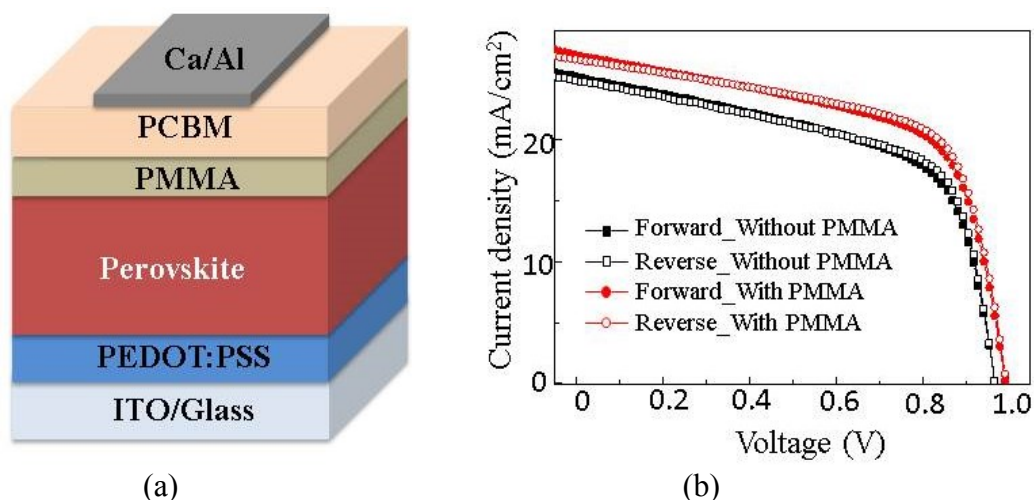


Fig.1.(a) Device structure of inverted planer perovskite solar cell and (b) Current density-voltage characteristics curves of without and with PMMA passivation layer.

Acknowledgement

This work is supported by the Inner Mongolia talent development fund (2016), Inner Mongolia scientific research foundation for returned oversee scholar (2015).

References

[1] Fengjiu Yang, Hong En Lim et al, Advanced Materials interfaces, 2018, 5, 1701256.

The Atmospheric Pressure Preparation of red-emitting SrSiN₂:Eu²⁺, Tm³⁺ Phosphor and their photoluminescence properties

© Da-HaiHu, Weilesi, Ke-FuChao[†], Li Xiang, Ma Yizhi, O. Tegus

Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Inner Mongolia Hohhot 010022

In this paper, a series of red-emitting SrSiN₂:Eu²⁺ phosphors prepared via an atmospheric pressure solid-state reaction method. The crystal structure and luminescence properties of the samples were studied by adjusting the doping. Figure 1 shows the emission spectrum of the sample under blue light excitation at 460 nm. The strongest peak is in the range of 616 nm. The solid solutions exhibited similar persistent- and photo-stimulated luminescence behaviors with a maximum intensity at SrSiN₂:0.08Eu²⁺, 0.15Tm³⁺. Such optical energy storage characters of the samples were attributed to the more appropriate trap depths and higher density of energy level traps indicated by the luminescence analysis.

Keywords: White LED; Nitride; atmospheric pressure nitridation; persistent luminescence

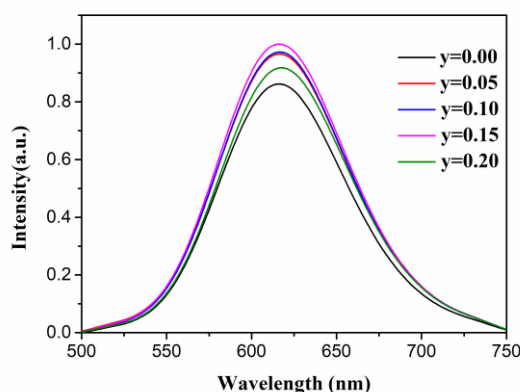


Fig.1 Emission spectra of SrSiN₂:0.08Eu²⁺, yTm³⁺ (y = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20mol) phosphors with different concentrations

References:

- [1] Liu W.Q., Chao K.F., Wu W.J., Bao F.Q., Zhou B.Q., *CaAlSiN₃:Eu²⁺ red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties*, *Acta Physica Sinica*, 65 (2016) 207801-207807.
- [2] Wang, Haoran Zhang, Bingfu Lei, Hanwu Dong, Haiming Zhang, Yingliang Liu, Mingtao Zheng and Yong Xiao. "Optical Energy Storage Properties of (Ca_{1-x}Sr_x)₂Si₅N₈:Eu²⁺, Tm³⁺ Solid Solutions". *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98, 1823-1828.

РЕНГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ YSAG:YB С РАЗЛИЧНОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ

М.С. Никова, Д.С. Вакалов, В.А. Тарала, И.С. Чикулина, Ф.Ф. Малявин, М.Г. Амбарцумов

Северо-Кавказский федеральный университет, 355029, Россия, г. Ставрополь, пр. Кулакова 2, e-майл: m-s-shama@yandex.ru

Аннотация

Проведен синтез керамических порошков YSAG:Yb с различной стехиометрией методом химического осаждения. Установлено, что скандий способен замещать как додекаэдрические, так и октаэдрические позиции граната. Показано, что скандий встраивается в те позиции, которые становятся доступны для него при отклонении состава YAG:Yb от стехиометрического. Таким образом, скандий способен компенсировать недостаток одного из компонентов оксидной композиции Y₂O₃, Yb₂O₃ и Al₂O₃ при формировании фазы граната.

Ключевые слова: *гранат, керамические порошки, YAG:Yb, YSAG:Yb, оксид скандия, фазовый состав, параметр решетки, стехиометрия*

X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF YSAG:YB CERAMIC POWDERS WITH DIFFERENT STOICHIOMETRY

M.S. Nikova, D.S. Vakalov, V.A. Tarala, I.S. Chikulina, F.F. Malyavin, M.G. Ambarcumov

North Caucasus Federal University, Kulakova st., 2, Stavropol 355029, Russia
e-mail: m-s-shama@yandex.ru

Abstract

Synthesis of YSAG:Yb ceramic powders with different stoichiometry by chemical precipitation method was carried out. It has been established that scandium can replace both dodecahedral and octahedral positions of garnet. It is shown that scandium is embedded in those positions that become available to it when the composition of YAG:Yb deviates from stoichiometric. Thus, scandium can compensate for the lack of one of the components of the oxide composition Y₂O₃, Yb₂O₃ and Al₂O₃ during the formation of the garnet phase.

Keywords: *garnet, ceramic powders, YAG:Yb, YSAG:Yb, scandium oxide, phase composition, lattice parameter, stoichiometry*

Керамика на основе $Y_{3(1-x)}Yb_xAl_5O_{12}$ [1–3] представляет большой интерес как альтернатива монокристаллу в качестве активных тел твердотельных лазеров с диодной накачкой [4–6]. Одним из ключевых факторов, определяющих качество оптической керамики, является отсутствие в исходных керамических порошках примесных фаз, являющихся центрами рассеяния и значительно снижающих светопропускания образцов [7]. Удовлетворение данного требования возможно путем сохранения изначально заданной стехиометрии на

протяжении всего технологического цикла получения оптической керамики. В кристаллической решетке граната $A_3B_2C_3O_{12}$ иттрий и ионы редкоземельных элементов занимают позиции $A(24c)$ образуя додекаэдры с ионами кислорода в вершинах, катионы Al^{3+} занимают октаэдрические позиции $B(16a)$ и тетраэдрические позиции $C(24d)$ [8]. Одним из возможных способов сохранения стехиометрии является применение добавки, способной занимать как додекаэдрические, так и октаэдрические позиции граната в зависимости от отклонения исходного состава. Указанным требованиям удовлетворяет скандий, который к тому же является изовалентной примесью по отношению к иттрию, иттербию и алюминию и оказывает положительный эффект на процессы интенсификации спекания керамических заготовок [9].

В связи с этим, целью данной работы было провести рентгенодифракционный анализ керамических порошков на основе $YAG:Yb$ и Sc_2O_3 с различным отклонением от стехиометрии ($\nu(Y+Yb)/\nu(Al) \neq 0,6$).

В рамках данной работы были синтезированы двенадцать составов, в которых скандий должен был занимать как додекаэдрические позиции (Sc_{dod}) иттрия, так и октаэдрические позиции (Sc_{oct}) алюминия в различных соотношениях. Концентрация скандия в оксидной композиции при этом оставалась неизменной и составляла 2 ат.%. Составы варьировались от $Y_{2.7}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_{4.6}O_{12}$ до $Y_{2.3}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_5O_{12}$. Методика синтеза порошков оксигидратов подробно изложена в работе [10]. Керамические порошки были получены путем прокаливания порошков оксигидратов при температурах 1100 и 1600 °С в течение 2 часов в высокотемпературной печи *Nabertherm 40/17* (Германия). Для определения фазового состава, среднего размера кристаллитов и параметра решетки экспериментальных образцов использовали рентгеновский дифрактометр *Empyrean (PANalytical, Нидерланды)* с $CuK\alpha$ -излучением.

Анализ фазового состава показал, что в диапазоне составов от $Y_{2.7}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_{4.6}O_{12}$ (S_1) до $Y_{2.37}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_{4.93}O_{12}$ (S_5) при температуре 1600 °С были получены образцы без примесных фаз. Дифрактограммы образцов с

составами, принадлежащими указанному диапазону, представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка 1б, при увеличении содержания скандия в додекаэдрической решетке граната (переход от S_1 к S_5) наблюдалось смещение положения основного рефлекса граната в сторону больших углов. Такое поведение свидетельствует об уменьшении параметра решетки, соответствующего изменению соотношения Sc_{dod} и Sc_{oct} в $YSAG:Yb$.

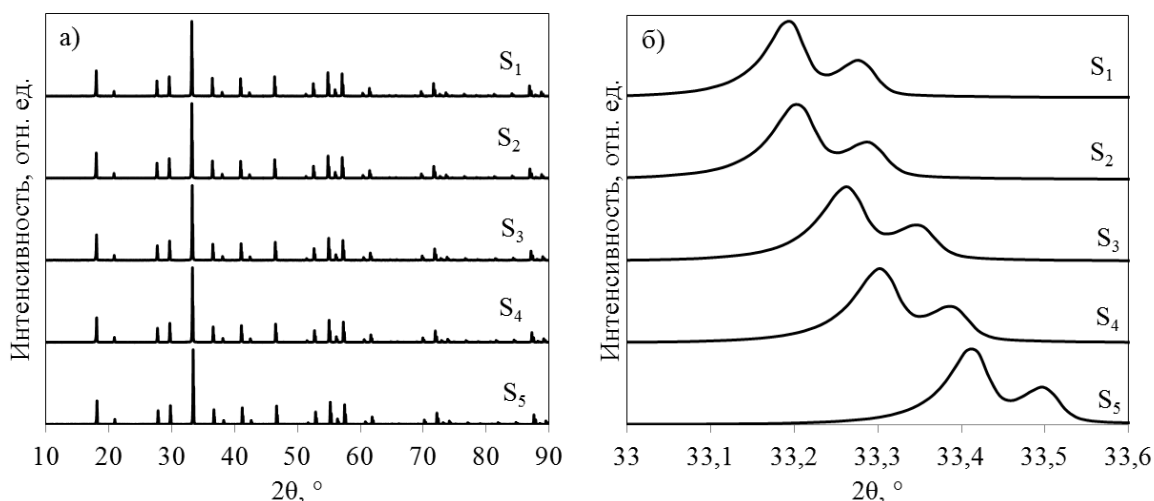


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов $S_1 - S_5$, полученных при температуре 1600 °С: а – дифрактограммы образцов в диапазоне углов 2θ от 10 до 90°; б – смещение положения основного пика

Как показано на рисунке 2, характер изменения параметра решетки был линейным. При увеличении доли скандия, внедренного в додекаэдрическую позицию граната величина параметра решетки монотонно уменьшалась. Наблюдаемые изменения могут быть объяснены тем, что эффективный ионный радиус скандия в додекаэдрической позиции граната ниже такового у иттрия и иттербия, а в октаэдрической позиции выше, чем у алюминия [11].

Тот факт, что в диапазоне составов $Y_{2.7}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_{4.6}O_{12}$ до $Y_{2.37}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_{4.93}O_{12}$ при температуре 1600 °С отсутствовали примесные фазы свидетельствует о том, что скандий встраивается в те позиции, которые становятся доступны для него при отклонении состава $YAG:Yb$ от стехиометрического. В то же время, при попытке синтезировать образец, в котором при температуре синтеза 1600 °С все ионы скандия находились бы

только в позиции Sc_{dod} , оказались безуспешными. В этих случаях была обнаружена механическая смесь $YSAG:Yb$ и Al_2O_3 . При этом с учетом данных о фазовом составе и величине параметра решетки, было установлено, что предельно стабильным может являться состав у которого $\sim 85\%$ ионов скандия присутствуют в позиции иттрия и $\sim 15\%$ в позиции алюминия.

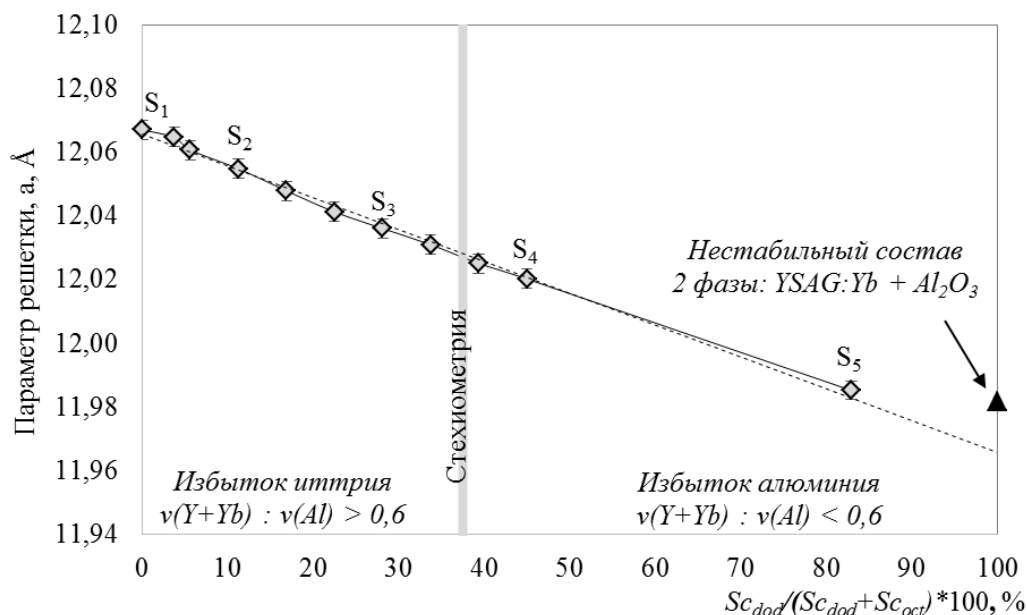


Рисунок 2 – Зависимость параметра решетки от доли атомов скандия, внедренных в додекаэдрическую позицию иттрия

При температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в образцах, синтезированных заведомо с избытком иттрия, помимо основной фазы граната присутствовало небольшое количество (менее 1 масс.%) оксисульфата иттрия (рисунок 3). Наличие оксисульфата иттрия является следствием применения на стадии синтеза сульфата аммония в качестве дисперсанта, препятствующего агломерации частиц. Его полное разложение происходит при температурах порядка $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поскольку для изготовления оптической керамики порошки должны соответствовать ряду требований, в том числе и по величине кристаллитов, удельной площади поверхности и степени агломерации [12–14], прокаливание прекурсоров при температуре ниже полного разложения сульфат-содержащих компонентов оправдано с точки зрения получения малоагломерированных наноразмерных порошков с развитой удельной поверхностью. Кроме того, после прессования

заготовок перед вакуумным спеканием, как правило, проводится их предварительный обжиг при температурах порядка 1200-1300 °С [15], в процессе которого происходит удаление остаточных летучих примесей, включающих сульфат-ионы. Таким образом, данная примесная фаза не оказывает негативного влияния на оптическое качество керамики [16].

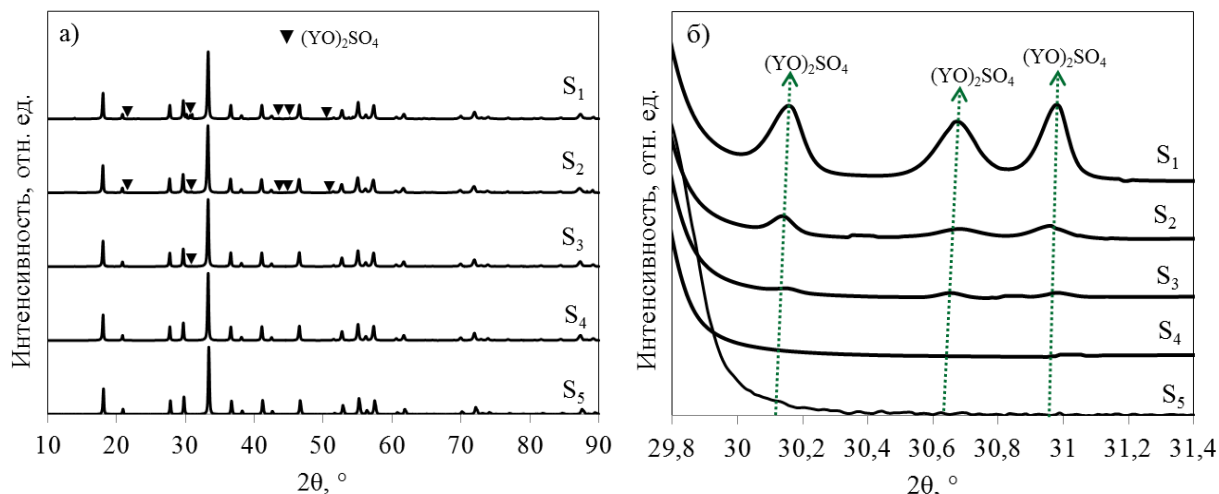
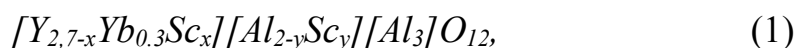


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов $S_1 - S_5$, полученных при температуре 1100 °С: а – дифрактограммы образцов в диапазоне углов 2θ от 10 до 90°; б – изменение интенсивности рефлекса оксисульфата иттрия

Средний размер кристаллитов при температуре 1100 °С составлял 56 ± 3 нм, в связи с чем установить зависимость параметра решетки от состава не удалось из-за сильного влияния размерного эффекта. Однако следует отметить, что даже в образце с максимальным количеством избыточного алюминия при данной температуре не было обнаружено примесной фазы оксида алюминия. Данный факт указывает на то, что растворимость скандия в додекаэдрической позиции граната при низких температурах выше, следовательно при температуре 1100 °С состав $Y_{2.3}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_5O_{12}$ с внедрением всех ионов скандия в додекаэдрическую позицию граната достигим. Однако в связи с тем, что процесс изготовления керамики предполагает проведение спекания при температурах более 1700 С [17], подобного рода составы практического интереса не представляют.

Необходимо также отметить, что, как видно из рисунка 3б, содержание оксисульфата иттрия соотносится с исходным избытком иттрия в составе. Данный факт может быть связан как с тем, что в зависимости от исходного содержания иттрия разное его количество было связано в виде оксисульфата, так и с процессами, происходящими при формировании фазы граната. Предположительно, имеют место следующие процессы. В образцах, синтезированных с избытком алюминия, скандий изначально занимает свободные додекаэдрические позиции иттрия и не препятствует встраиванию оксида иттрия после разложения оксисульфата. В образцах с избытком иттрия скандий также может частично занимать временно свободные додекаэдрические позиции, в то время как часть иттрия находится в виде оксисульфата. Затем, по мере его разложения иттрий начинает встраиваться в додекаэдрические позиции, а скандий перемещается в октаэдрические позиции с сохранением стехиометрии граната. Поскольку данный процесс требует больших затрат энергии, при одной и той же температуре в образцах с разной стехиометрией присутствует разное количество примесных фаз.

Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено, что для 2 ат.% скандия и температуры синтеза 1600 °С диапазон возможных составов со структурой граната может быть записан следующим образом:



x – концентрация скандия в додекаэдрической позиции иттрия,

y – концентрация скандия в октаэдрической позиции алюминия

$x + y = 0,4$; x принимает значения от 0 до 0,34.

В системе *YSAG:Yb* скандий способен замещать те позиции, которые оказываются вакантными при отклонении состава от стехиометрического. Таким образом, применение данной добавки позволяет нивелировать негативные эффекты, связанных с наличием примесных фаз при несоответствии состава стехиометрическому.

Литература

1. F. Tang, Y. Cao, J. Huang, H. Liu, W. Guo, W. Wang, Fabrication and laser behavior of

- composite Yb:YAG ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 56–59. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04956.x.
2. D. Luo, J. Zhang, C. Xu, X. Qin, D. Tang, J. Ma, Fabrication and laser properties of transparent Yb:YAG ceramics, *Opt. Mater. (Amst.)* 34 (2012) 936–939. doi:10.1016/j.optmat.2011.04.017.
 3. N. Wei, Y. Guan, H. Wu, Z. Lu, X. Chen, Y. Zhao, J. Qi, T. Lu, W. Zhang, B. Ma, Fabrication of Yb³⁺-doped YAG transparent ceramics by aqueous gelcasting, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 77 (2016) 211–217. doi:10.1007/s10971-015-3846-6.
 4. H. Yoshioka, S. Nakamura, T. Ogawa, S. Wada, Yb:YAG ceramic laser, *Opt. Express.* 17 (2009) 8919–8925. doi:10.1364/OE.17.008919.
 5. L. Esposito, J. Hostaša, A. Piancastelli, G. Toci, D. Alderighi, M. Vannini, T. Epicier, A. Malchère, G. Alombert-Goget, G. Boulon, Multilayered YAG-Yb:YAG ceramics: manufacture and laser performance, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 10138–10148. doi:10.1039/C4TC01544D.
 6. J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos, B. Shaw, C. Baker, J. Frantz, B. Sadowski, I. Aggarwal, Ceramic laser materials, *Materials (Basel)* 5 (2012) 258–277. doi:10.3390/ma5020258.
 7. J. Liu, X. Cheng, J. Li, T. Xie, M. Ivanov, X. Ba, H. Chen, Q. Liu, Y. Pan, J. Guo, Influence of non-stoichiometry on solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3127–3136. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.038.
 8. Z. Xia, A. Meijerink, Ce³⁺-Doped garnet phosphors: Composition modification, luminescence properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 275–299. doi:10.1039/c6cs00551a.
 9. J. Li, J.H. Liu, X.J. Lü, Y.Q. Lai, Effect of Sc₂O₃ addition on densification and microstructure of different spinelized magnesium aluminate spinels, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China English Ed.* 26 (2016) 144–151. doi:10.1016/S1003-6326(16)64099-2.
 10. V.A. Tarala, M.S. Shama, I.S. Chikulina, S.V. Kuznetsov, F.F. Malyavin, D.S. Vakalov, A.A. Kravtsov, M.A. Pankov, Estimation of Sc³⁺ solubility in dodecahedral and octahedral sites in YAG:Yb, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 4862–4873. doi:DOI: 10.1111/jace.16294.
 11. Database of Ionic Radii available from <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>, (n.d.).
 12. Е.А. Вовк, Т.Г. Дейнека, А.Г. Дорошенко, В.Ф. Ткаченко, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий, И.А. Петруша, В.Н. Ткач, В.З. Туркевич, Н.И. Даниленко, Получение прозрачной наноструктурированной керамики Y₃Al₅O₁₂, *Сверхтвердые Материалы* 4 (2009) 55–64.
 13. Y. Wu, J. Li, Y. Pan, Q. Liu, J. Guo, Synthesis of nano-sized Yb₃Al₅O₁₂ powders by the urea co-precipitation method, *Ceram. Int.* 35 (2009) 25–27. doi:10.1016/j.ceramint.2007.09.004.
 14. W. Zhang, T.C. Lu, N. Wei, Y.L. Shi, B.Y. Ma, H. Luo, Z.B. Zhang, J. Deng, Z.G. Guan, H.R. Zhang, C.N. Li, R.H. Niu, Co-precipitation synthesis and vacuum sintering of Nd:YAG powders for transparent ceramics, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 365–372. doi:10.1016/j.materresbull.2015.04.063.
 15. F.F. Malyavin, V.A. Tarala, S.V. Kuznetsov, A.A. Kravtsov, I.S. Chikulina, M.S. Shama, E.V. Medyanik, V.S. Ziryayev, E.A. Evtushenko, D.S. Vakalov, V.A. Lapin, D.S. Kuleshov, L.V. Tarala, L.M. Mitrofanenko, Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb ceramics, *Ceram. Int.* 45 (2019) 4418–4423. doi:10.1016/j.ceramint.2018.11.119.
 16. М.С. Никова, А.А. Кравцов, И.С. Чикулина, Ф.Ф. Малявин, В.А. Тарала, Д.С. Вакалов, Д.С. Кулешов, Л.В. Тарала, Е.А. Евтушенко, В.А. Лапин, Влияние сульфата аммония на характеристики нанопорошков и оптической керамики YAG:Yb, *Научно-Технический вестник информационных технологий, механики и оптики* 19 (2019) 443–450. doi:10.17586/2226-1494-2019-19-3-443-450.
 17. T. Zhou, L. Zhang, Z. Li, S. Wei, J. Wu, L. Wang, H. Yang, Z. Fu, H. Chen, D. Tang, C. Wong, Q. Zhang, Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: Investigation of microstructural evolution and optical property, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3140–3146. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.131.

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ
ИОДИДАМИ СЕРЕБРА И ЭРБИЯ**

**© М. А. Гирсова, Т. В. Антропова, Г. Ф. Головина, И. Н. Анфимова, Л. Н.
Куриленко, М. Ю. Арсентьев**

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Россия,
г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2. e-майл: girsovamarina@rambler.ru*

Аннотация

В данной статье исследуются высококремнеземные нанокomпозиционные материалы, легированные иодидами серебра и эрбия, на основе термически модифицированных пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов. Проведено сравнительное исследование синтезированных материалов методами оптической и ИК спектроскопии.

Ключевые слова: *нанокomпозиционные материалы, высококремнеземные пористые стекла, оптическая спектроскопия в UV-VIS-IR диапазонах, иодид серебра, иодид эрбия, термическое модифицирование, структура.*

**SYNTHESIS AND SPECTRAL-OPTICAL PROPERTIES OF COMPOSITE
MATERIALS BASED ON HIGH-SILICA POROUS GLASSES DOPED
WITH SILVER AND ERBIUM IODIDES**

**M. A. Girsova, T. V. Antropova, G. F. Golovina, I. N. Anfimova,
L. N. Kurilenko, M. Yu Arsent'ev**

*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS, Makarova embankment, 2, Saint-Petersburg 199034,
Russia, e-mail: girsovamarina@rambler.ru*

Abstract

This article examines high-silica nanocomposite materials doped with silver and erbium iodides, based on thermally modified porous glasses with small additions of P_2O_5 and fluoride ions. A comparative study of the synthesized materials using by optical and IR spectroscopy.

Keywords: *nanocomposite materials, high-silica porous glasses, optical spectroscopy in UV-VIS-IR regions, silver iodide, erbium iodide, thermal modification, structure.*

Известно, что одновременное присутствие в материале наночастиц серебра и ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) приводит к процессам передачи энергии (energy transfer), где сенсбилизаторами могут быть и наночастицы серебра, и ионы РЗЭ [1, 2], роль РЗЭ зависит от их концентрации в материале [3].

В данной работе были синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе термически модифицированных пористых стекол (ПС) с малыми

добавками P_2O_5 и фторид-ионов (ПС-НФФ), легированные галогенидом серебра (0.6 M AgI) в присутствии или без иодида эрбия по процедуре [4]. Термическое модифицирование ПС-НФФ проводили в широком интервале температур $120\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ (например, ПС-НФФ-120) в соответствии с процедурой, впервые предложенной в [5]. Установлено, что с ростом температуры термического модифицирования ПС-НФФ (от 120 до $700 \text{ }^\circ\text{C}$) происходит уменьшение удельной поверхности пор $S_{\text{уд}}$ от ~ 65 до $\sim 37 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость W сохраняется $\sim 0.30 \text{ см}^3/\text{см}^3$, а средний диаметр пор D увеличивается от ~ 10 до $\sim 17 \text{ нм}$. Значение W определено весовым методом, $S_{\text{уд}}$ – методом БЭТ по тепловой десорбции азота при 77 К , значение D рассчитано в соответствии с [5].

По данным химического анализа базовые ПС-НФФ-120 и кварцоидные – КС-НФФ-120 (то есть подвергнутые тепловой обработке ПС-НФФ-120 при $T = 870 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, в результате которой происходит полное схлопывание пор в образцах) содержат, мас. %: $(0.46\text{--}0.55) \text{ Na}_2\text{O}$, $(6.42\text{--}6.85) \text{ B}_2\text{O}_3$, $(92.56\text{--}93.09) \text{ SiO}_2$, $(0.03\text{--}0.04) |\text{F}|$, $\leq 0.01 \text{ P}_2\text{O}_5$ [6].

В сериях КМ (50 Ag , 100 Ag , $100\text{Ag}/10\text{Er}$) на базе матриц ПС-НФФ-120, легированных иодидом серебра в присутствии или без иодида эрбия, было определено содержание серебра и щелочных металлов, мас. %: $(0.45\text{--}0.56) \text{ Na}_2\text{O}$, $(0.49\text{--}0.57) \text{ K}_2\text{O}$, $(0.68\text{--}1.02) \text{ Ag}_2\text{O}$ методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series.

Рентгенофазовый анализ КМ был проведен на рентгеновском дифрактометре D8-Advance “Bruker” (монохроматическое CuK_α -излучение, рабочее напряжение 40 кВ при токе 40 мА в интервале углов $2\theta = 5\text{--}70^\circ$) на предварительно растертых в порошок образцах $100\text{Ag}/10\text{Er}$ (на базе ПС-НФФ-120), термообработанных на воздухе при $120 \text{ }^\circ\text{C}$, с использованием международной базы данных ICDD-2006. В образцах КМ $100\text{Ag}/10\text{Er}$ (на базе ПС-НФФ-120) обнаружена кристаллическая фаза AgI (№ 01-078-1614, гексагональная модификация, рис. 1) со средним размером кристаллитов 26 нм (оценка по методу Шеррера).

Исследования КМ были проведены методом оптической спектроскопии и ближней ИК спектроскопии в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки, а также термического модифицирования ПС-НФФ матриц в указанном диапазоне температур. В качестве образцов сравнения были выбраны ПС-НФФ, КС-НФФ с разной тепловой историей. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах толщиной 1.50 мм (± 0.15 мм). Получены спектры оптической плотности образцов в спектральном диапазоне 300–800 нм образцов на спектрофотометре СФ-2000, а также спектры пропускания в диапазоне 7500–4000 см^{-1} на ФСМ-2211.

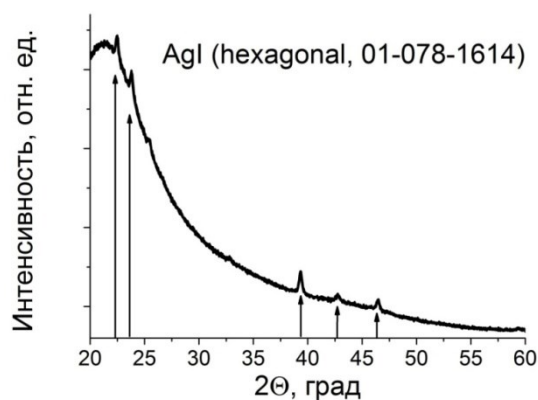


Рис.1 Дифрактограмма КМ 100Ag/10Er (на основе матрицы ПС-НФФ-120)

На рис. 2 представлены спектры оптической плотности термически модифицированных пористых стекол. Установлено наличие полос в УФ области спектра (300–365 нм), которые возможно связаны с кремниевыми дефектными центрами в матрицах ПС-НФФ.

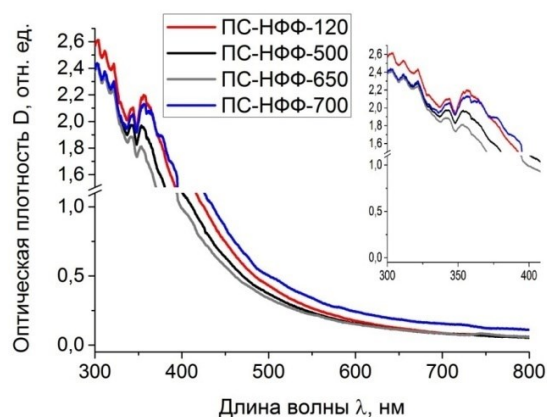


Рис. 2. Спектры оптической плотности термически модифицированных ПС

На рис. 3 представлены спектры оптической плотности образцов КМ 100Ag и КМ 100Ag/10Er, полученных на основе матриц ПС-НФФ-120, в зависимости от температуры тепловой обработки КМ и в сравнении с исходной ПС-матрицей. На спектральных зависимостях обнаружены полосы поглощения в диапазоне 380–540 нм, которые связаны с поглощением молекулярных кластеров серебра $Ag^{n+}_{(m+n)}$ (например, Ag_3^+ , Ag_3^{2+} , Ag_2^+ , Ag_{14}^{2+} , Ag_6^{4+} кластеры и др.) [7]. Установлено, что у большинства образцов КМ на спектрах появляются пики в области 390–455 нм, что может свидетельствовать об образовании на поверхности КМ нанокристаллов AgI, которые содержат вкрапления наночастиц серебра, обладающих плазмонным резонансом [8, 9]. С ростом температуры тепловой обработки КМ от 120 до 870 °С на спектрах наблюдается изменение положения полос поглощения (или их исчезновение), связанных с присутствием серебра. Пики на спектрах оптической плотности КМ при 375–380, 450–455, 540 нм также могут быть связаны с поглощением ионов эрбия [10].

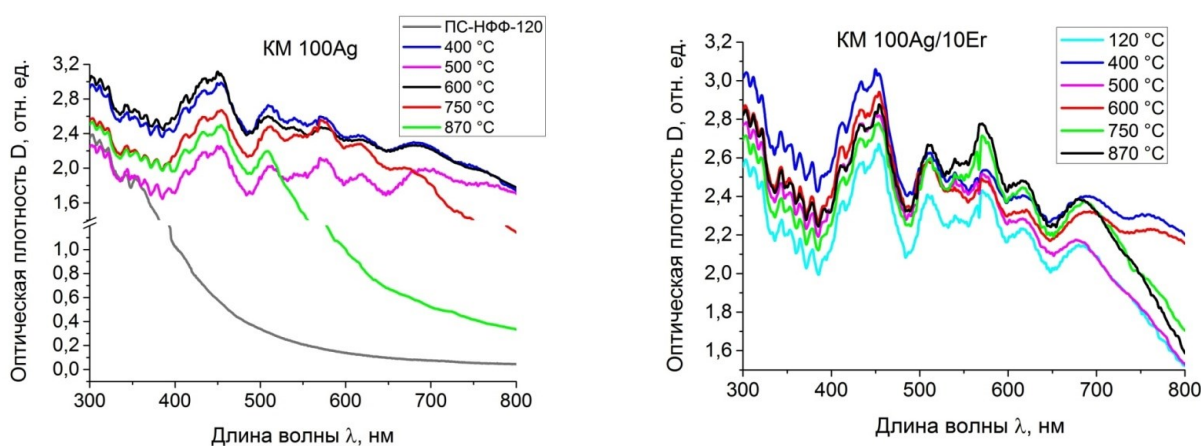


Рис. 3. Спектры оптической плотности КМ в зависимости от температуры их тепловой обработки.

На рис. 4 представлены типичные спектры пропускания КМ 100Ag/10Er (на основе матриц ПС-НФФ-120) в ближней ИК области. У большинства КМ наблюдаются полосы поглощения при $7332\text{--}7315\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания ОН и Si–ОН групп), $7189\text{--}7116$ и $5281\text{--}5261\text{ см}^{-1}$ (поглощение ОН групп и молекул воды), при $4686\text{--}4650\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания В–ОН групп), $4536\text{--}4503\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания Si–ОН групп, колебания ОН и Na–ОН групп), $4453\text{--}4437$ и $4192\text{--}4155\text{ см}^{-1}$ (колебания ОН и Si–ОН групп) (см. обзор в

[6]). Следует отметить, что полосы поглощения в области частот $6510\text{--}6536\text{ см}^{-1}$ ($1530\text{--}1536\text{ нм}$), характерные для ионов эрбия [10], не были обнаружены.

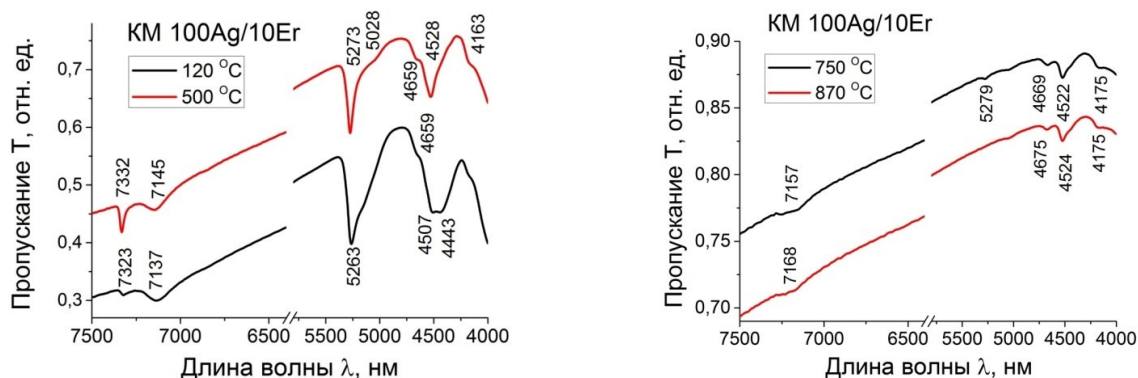


Рис. 4. Спектры пропускания КМ в зависимости от температуры их тепловой обработки

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (тема № АААА-А19-119022290087-1).

Литература

1. Plasmonic Enhancement or Energy Transfer? On the Luminescence of Gold-, Silver-, and Lanthanide-Doped Silicate Glasses and Its Potential for Light-Emitting Devices / Maik Eichelbaum, Klaus Rademann // *Adv. Funct. Mater* 19, 2045–2052 (2009).
2. Silver as a sensitizer for erbium / C. Strohhöfer, A. Polman // *Applied Physics Letters* 81(8), 1414–1416 (2002).
3. Upconversion process in coupled ion systems / F. Auzel // *J. of Luminescence* 45, 341–345 (1990).
4. Исследование композиционных материалов на основе нанопористых силикатных стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов, легированных иодидом или бромидом серебра и ионами Ce^{3+} или Er^{3+} , методом ИК спектроскопии / Гирсова М.А., Головина Г.Ф. // XVII Всерос. мол. научная конф. с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова, Санкт-Петербург, 140 (2018).
5. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф. // *Физика и химия стекла* 35(6), 755–766 (2009).
6. Исследование висмутсодержащих композитов на основе термически модифицированных пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов методом ближней инфракрасной спектроскопии / Гирсова М.А., Головина Г.Ф. // *Физика и химия стекла* 44(6), 599–606 (2018).
7. Luminescence of silver clusters in ion-exchanged cerium-doped photo-thermo-refractive glasses / Sgibnev Y.M., Nikonov N.V., Ignatiev A.I. // *J. of Luminescence* 176, 292–297 (2016).
8. Homogenous silver-doped nanocomposite glass / Wackerow S., Seifert G., Abdolvand A. // *Optical Materials Express* 1(7), 1224–1231 (2011).
9. Синтез и оптические свойства гибридных «плазмон-экситонных» наноструктур на основе $Ag\text{--}AgI$ в нанопористом силикатном стекле / Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А. // *Физика твердого тела* 54(6), 1215–1219 (2012).
10. Investigation of Er doped zinc borate glasses by low-temperature photoluminescence / P. Kostka, I. Kabalci, T. Tay, P. Gladkov, J. Zavadil // *J. of Luminescence* 192, 1104–1109 (2017).

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПРЕКУРСОРОВ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ YAG:YB С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА

© И.С. Чикулина¹, А.А. Кравцов^{1,2}, М.С. Никова¹, Ф.Ф. Малявин¹,
В.А. Лапин^{1,2}, Д.С. Кулешов¹

¹ Северо-Кавказский федеральный университет, 355029, Россия,
г. Ставрополь, пр. Кулакова 2, e-майл: iraaaa@yandex.ru

² Южный научный центр Российской академии наук, 344006,
г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова 41

Аннотация

Исследовано влияние гексаметилентетрамина на морфологию, дисперсность и химическую однородность керамического нанопорошка состава YAG:Yb, полученного методом гетерофазного соосаждения из раствора солей, с последующей прокалкой (1100°С). Показано, что использование водного раствора гексаметилентетрамина позволяет получать нанопорошки (ОКР 40-70 нм) YAG:Yb со степенью агломерации 2.54, что значительно меньше, чем у аналога 69.17, полученного при осаждении в раствор аммиака.

Ключевые слова: керамический порошок, YAG:Yb, степень агломерации, удельная площадь поверхности, морфология

SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED PRECURSOR NANOPOWDERS FOR YAG:YB CERAMICS BY THE USE OF HEXAMETHYLENETETRAMINE

I.S. Chikulina¹, A.A. Kravtsov^{1,2}, M.S. Nikova¹, F.F. Malyavin¹,
V.A. Lapin^{1,2}, D.S. Kuleshov¹

¹ North Caucasus Federal University, Kulakova st., 2, Stavropol 355029, Russia
e-mail: iraaaa@yandex.ru

² Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 344006,
Rostov-on-Don, Chehova st., 41

Abstract

The effect of hexamethylenetetramine on the morphology, dispersion composition and chemical homogeneity of the YAG:Yb ceramic nanopowders, obtained by the method of heterophase co-precipitation, followed by calcination (1100 °C) was studied. It was shown that the use of an aqueous hexamethylenetetramine solution allows obtaining YAG:Yb nanopowders with the particles size of 40-70 nm with a degree of agglomeration of 2.54, which is significantly less than that in comparison with the powders, obtained by precipitation in ammonia.

Keywords: garnet, ceramic powders, YAG:Yb, nanopowder, heterophase co-precipitation, stoichiometry, synthesis.

Керамика на основе иттрий-алюминиевого грана (YAG:Yb) является одним из перспективным материалов для изготовления оптических изделий и активных элементов лазерной техники. Такая керамика должна обладать высокой прозрачностью и высокой плотностью. Эти свойства во многом зависят от характеристик исходного прекурсора (порошка): его чистоты, морфологии и дисперсности. Проблема получения высококачественного порошка с требуемой морфологией и размерной однородностью при

сохранении чистоты и гомогенности состава стоит принципиальным вопросам в современном материаловедении.

Наиболее часто для осаждения прекурсора используют следующие растворы осадители: водный раствор мочевины, растворы гидрокарбонатов аммоний, карбонатов аммония, водный раствор аммиака [1-5]. Гексаметилентетрамин (уротропин) является перспективным осадителем, однако процессы осаждения прекурсоров с его применением недостаточно изучены. В связи с этим целью данной работы являлось провести сравнительный анализ свойств порошков-прекурсоров и керамических порошков $YAG:Yb$, полученных путем осаждения в водные растворы аммиака и уротропина.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтезировать порошок состава $YAG:Yb$, осаждением в концентрированный раствор аммиака и осаждением в 1,25 М раствор уротропина;

- получить микрофотографии полученных образцов методом растровой микроскопии, определить гранулометрический состав и распределение частиц по размеру методом лазерной дифракции, определить площадь удельной поверхности методом БЭТ, определить фазовый состав и первичный размер кристаллита методом рентгеновской дифракции, рассчитать степень агломерации образцов;

- по полученным результатам исследования провести сравнительный анализ и сделать выводы о предпочтительном выборе осадителя, обеспечивающего наилучшие характеристики керамического порошка.

В данной работе для синтеза порошков состава $YAG:Yb$ использовали концентрированный водный раствор аммиака и раствор уротропина с концентрацией 1,25 М. Выбор концентрации уротропина основан на результатах проведенных ранее исследований [3]. Образцы были синтезированы методом обратного гетерофазного соосаждения, распылением раствор солей в щелочной раствор осадителя. Полученные прекурсоры (

образцы А1 и У1) сушили на воздухе, а затем измельчали мокрым способом на планетарной лабораторной мельнице *Pulverizette 5* (с 4 держателями), при одинаковых условиях. Керамические порошки (образцы А2 и У2) синтезировали путем высокотемпературной обработки порошков-прекурсоров А1 и У1 на воздухе при температуре 1100° С в камерной печи *LHT 08/18*. Исследование морфологии полученных образцов выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа *MIRA3-LMH*. Удельную площадь поверхности измеряли с использованием анализатора удельной площади поверхности и пористости *3Flex*. Для исследования распределения частиц по размеру применяли лазерный анализатор размеров частиц *Analysette 22 MicroTec*. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра *ARL Xtra, ThermoScientific*. Расчет среднего размера агрегатов выполнили по формуле [1]:

$$D_{\text{ВЕТ}} = 6 / (\rho * S_{\text{ВЕТ}})$$

где ρ – плотность керамики YAG: Yb, г/м³;

$S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность полученных образцов, м²/г.

Используя формулы Шеррера [2] определили размер нанокристаллитов:

$$D_{\text{XRD}} = \frac{0.89\lambda}{\beta * \cos\theta'}$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения медного катода (0,15406 нм); β – ширина на полувысоте дифракционного максимума.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что в обоих случаях после осаждения были получены рентгеноаморфные порошки А1 и У1, о чем свидетельствовало отсутствие рентгеновских рефлексов на дифрактограммах. После температурной обработки оба образца А2 и У2 в составе имели 100 % фазу граната.

Исследования показали, что морфология порошков А1 и А2 значительно отличалась от образцов У1 и У2. Как следует из данных, представленных на рисунке 1, при использовании аммиака образуются более плотные порошки А1, по сравнению с образцами У1, синтезированными с применением уротропина.

После высокотемпературной обработки принципиальные различия в образцах сохранялись. Керамические порошки А2 обладали более плотной микроструктурой, чем образцы У2, которые отличались значительно меньшей агломерацией частиц (рисунок 1).

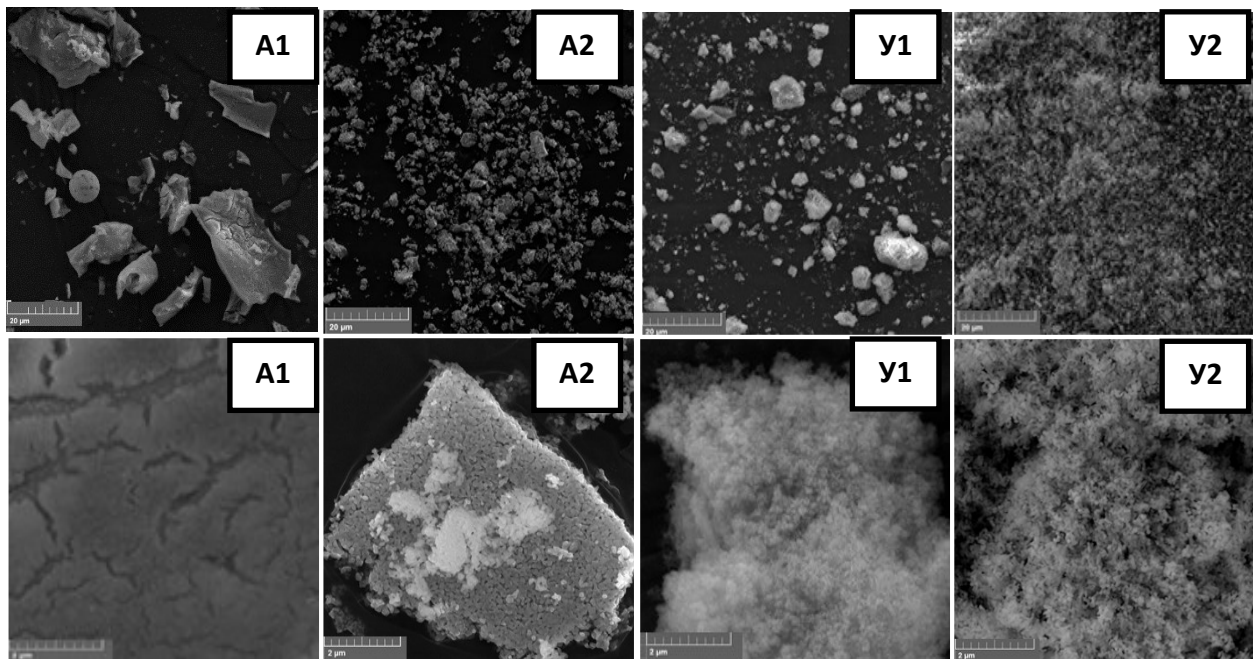


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов:
А1 и У1 – прекурсоры; А2 и У2 –керамические порошки

В керамических порошках А2, полученных из синтезированных с применением аммиака прекурсоров А1, во время высокотемпературной обработки между частицами образовывались «шейки-мостики», которых формировали жесткие агломераты размером от 0,78 мкм до 5,80 мкм (таблица 1). В случае применения уротропина, порошки У2 имели сглаженный рельеф поверхности частиц и более узкое распределение по размерам (таблица 1). Различия в морфологии и гранулометрическом составе отразились на различиях в значениях площадей удельной поверхности. Керамический порошок У2 имел более развитую поверхность ($13,39 \text{ м}^2/\text{г}$), чем его аналог А2 ($7,50 \text{ м}^2/\text{г}$).

Анализ керамических порошков А2 показал, что они состоят из агломератов, реальный размер которых значительно превышает средний размер нанокристаллитов (таблица 1). Поэтому высокая степень агломерации

(69,17) этих порошков является закономерной. В образцах У2, полученных с использованием уротропина, количество первичных кристаллитов в агломерате стремительно снижается и достигает значения 2,54.

Таблица 1 – Характеристики дисперсности порошков-прекурсоров и керамических порошков.

Наименование образца	Осадитель	Гранулометрический состав			Удельная площадь поверхности (S _{ВЕТ}), м ² /г	Размер первичных кристаллитов (D _{XRD}), нм	Степень агломерации частиц (n)
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀			
A1	Концентрированный р-р аммиака	1,27	4,26	13,92	51,57		
У1	Водный р-р уротропина (1,25 М)	1,09	3,62	11,41	65,72		
A2	Концентрированный р-р аммиака	0,78	1,95	5,80	7,50	41,00	69,17
У2	Водный р-р уротропина (1,25 М)	0,17	0,89	2,91	13,39	69,03	2,54

По результатам исследования можно сделать вывод о том, что применение уротропина позволяет получать малоагломерированный, высокодисперсный порошок однородного химического и фазового состава. Следовательно, можно утверждать, что уротропин является перспективным осадителем для синтеза прекурсоров керамических порошков состава *YAG:Yb*. Применение уротропина дает возможность использовать основное преимущество наноразмерных первичных кристаллитов, которые формируются при высокотемпературном синтезе – хорошую формуемость и низкотемпературную спекаемость керамических компактов, что является важным условием снижения пористости и улучшения оптических свойств керамики.

Литература

1. Malyavin F.F. et al. Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb ceramics // *Ceram. Int.* 2018.
2. Tarala V.A. et al. Estimation of Sc³⁺ Solubility in Dodecahedral and Octahedral Sites in YSAG:Yb // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018.
3. Kravtsov A.A. et al. Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, № 1. P. 1273–1282.
4. Li, J., et al. Influence of ammonium sulfate on YAG nanopowders and Yb:YAG ceramics synthesized by a novel homogeneous co-precipitation method. *Journal of Rare Earths.* (2018).
5. Ji-Guang., et al. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2395±2405.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© В.В.Ефремов¹, М.Н.Палатников¹, Ю.В.Радюш², О.Б.Щербина¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук», 184209, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26.

E-mail: efremov@chemy.kolasc.net.ru

² Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Беларусь, 220072 Минск, ул. П. Бровки, 19

Аннотация

Методом термобарического синтеза получены сегнетоэлектрические керамические твердые растворы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0.17$; $y = 0 - 0.5$) со структурой перовскита. Исследованы особенности их микроструктуры, упругие свойства и электропроводность. Увеличение температуры термобарического синтеза приводит к уменьшению величины модуля Юнга. Определены удельные статические значения электропроводности и рассчитаны энтальпии активации носителей заряда H_a . Установлено, что исследуемые керамические образцы высокого давления претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход.

Ключевые слова: твердые растворы, ниобат натрия, сегнетоэлектрики, высокое давление, импеданс спектроскопия, модуль Юнга, энтальпия активации, фазовый переход.

FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$ OBTAINED AT HIGH PRESSURE

V.V. Efremov¹, M.N. Palatnikov¹, Yu.V. Radyush, O.B. Shcherbina¹

¹Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, 184209, Murmansk region, Apatity, Akademgorodok, d. 26. E-mail: efremov@chemy.kolasc.net.ru

²Scientific and Practical Center for Materials Science of the National Academy of Sciences of Belarus, Belarus, 220072 Minsk, ul. P. Brovka, 19

Abstract

Ferroelectric ceramic solid solutions $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0.17$; $y = 0 - 0.5$) with the perovskite structure were obtained by the method of thermobaric synthesis. The features of their microstructure, elastic properties and electrical conductivity are investigated. An increase in the temperature of thermobaric synthesis leads to a decrease in the value of the Young's modulus. The specific static values of electrical conductivity are established and the enthalpies of carrier

activation are calculated. It is established that the investigated samples of ceramics under high pressure undergo a ferroelectric phase transition.

Keywords: solid solutions, sodium niobate, ferroelectrics, high pressure, impedance spectroscopy, Young's modulus, activation enthalpy, phase transition.

Структурный тип перовскита твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ допускает возможность различных деформаций структуры, что определяет сложность и многообразие свойств, большое количество концентрационных фазовых переходов (ФП), в том числе сегнето- (СЭ) и антисегнетоэлектрической (АСЭ) природы, а также наличие морфотропных областей [1,2]. Наличие нескольких конкурирующих неустойчивостей делает NaNbO_3 и твердые растворы (ТР) на его основе крайне чувствительными к внешним воздействиям и приводит к возможности сосуществования нескольких фаз в широком интервале температур. Такая чувствительность к внешним воздействиям создает интересные возможности для использования. Однако в тоже время подчеркивает кардинальный эффект технологии и параметров синтеза на свойства итоговых материалов.

Синтез керамических СЭ ТР ВД $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0 - 0.5$) осуществлялся последовательно: синтез при атмосферном давлении (по обычной керамической технологии) и термобарический синтез при давлении $P = 6 \text{ GPa}$ и температуре $T = 1400 - 1800 \text{ K}$ в течение 3 минуты.

Типичная микроструктура СЭ ТР ВД $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0.17, y = 0$) (рис.1) состоит из четко ограненных зерен изоморфной формы, трех-, четырех- и шестигранных. Внешний габитус отдельных зерен определяется наличием метастабильных морфотропных ромбических фаз разной симметрии (P ($Pbcm$) и R ($Pcmn$)) и возможностью их необратимого перехода в стабильную ромбоэдрическую модификацию Rh с симметрией ($R3c$) [3].

Образцы, синтезированные при $T = 1400 \text{ K}$, (средний размер частиц $3.5 \mu\text{m}$), имеют более мелкозернистая практически беспористая структура (рис. 1а, б). Увеличение температуры спекания СЭ ТР ВД $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$ до $T = 1800 \text{ K}$ приводит к существенному росту отдельных зерен-кристаллитов, нарушению

адгезионной прочности между ними и появлению множества микротрещин по граням зерен (рис. 1 в).

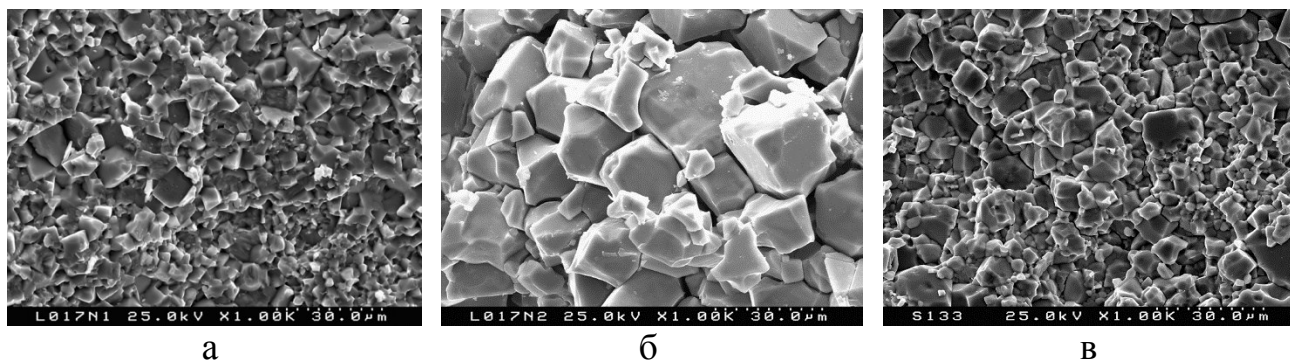


Рис. 1 – Микроструктура $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$: (а) – $T_{\text{спек.}} = 1400 \text{ K}$, (а) – температура $T_{\text{спек.}} = 1800 \text{ K}$. (в) – $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

Средний размер зерна увеличивается до $5.2 \mu\text{m}$. Типичная микроструктура керамического образца ТР ВД $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, содержащего тантал ($y = 0.5$) представлена на рисунке 1в. Общая характерная особенность микроструктуры керамических СЭ ТР ВД $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0 - 0.5$), содержащих тантал - наличие хорошо ограненных зерен. Внешний габитус зерен определяется наличием метастабильных ромбических фаз. Микроструктура керамики $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ неоднородна (рисунок 1в), на фоне среднезернистой массы ($2-5 \mu\text{m}$) выделяются крупные кристаллиты размером около $15-20 \mu\text{m}$.

Исследование упругих свойств разупорядоченных ТР ВД $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0 - 0.5$) показало, что тенденция уменьшения величины модуля Юнга с увеличением температуры спекания сохраняется и для СЭ ТР, содержащих тантал (рис.2). Зависимость величины модуля Юнга от содержания тантала в керамике ВД $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ носит сложный характер. В области концентраций тантала $y \sim 0.1$ наблюдается заметная аномалия концентрационной зависимости модуля Юнга, что, по-видимому, связано с наличием в этой области концентрационного структурного перехода.

Диаграммы импеданса для каждого образца во всем исследованном температурном диапазоне были качественно подобны (рис. 3). На годографах импеданса наблюдается один, хорошо разрешенный релаксационный процесс

Дебаевского типа, а в области низких частот - релаксационный процесс, характеризующий электрические свойства приконтактных областей исследуемой керамики: образования двойного электрического слоя вблизи электродов.

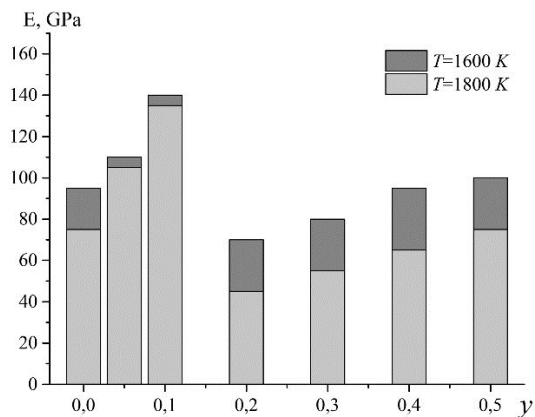


Рис. 2 – Зависимость модуля Юнга от концентрации тантала в керамических ТР ВД $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, спеченных при различных температурах (6 GPa, 180 s).

Из анализа полученных диаграмм импеданса (в $\omega \rightarrow 0$ приближении) были рассчитаны значения удельной статической проводимости σ_{sv} (рис. 4), характеризующие процесс ионного транспорта в объеме образца. Как видно из рисунка 4, зависимость $\sigma_{sv}(T)$ удовлетворяет закону Аррениуса и имеет монотонный вид.

На температурных зависимостях статических удельных проводимостей объема образца для СЭ ТР $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ обнаруживаются изломы с изменениями величин энтальпий активации носителей заряда (рис. 4 а, б). Это связано с тем, что образцы претерпевают СЭ ФП. Для СЭ ТР $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$, $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (на рис. 4в, г) такие изломы не наблюдаются, т.к. у данных образцов СЭ ФП происходит при более низких температурах, при которых чувствительность используемого нами оборудования не позволяла установить удельную статическую электропроводность. Для СЭ ТР $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ в области температур $\sim 650\text{ K}$ (рис. 4 а) обнаруживается еще одна аномалия на зависимости $\sigma_{sv}(T)$, по всей видимости, связанная с тем, что образец претерпевает структурный ФП $P \leftrightarrow R$, который в соединениях на основе ниобата натрия происходит при $\sim 620\text{ K}$ [4,5]. Для всех исследованных образцов по температурным зависимостям статической удельной проводимости были установлены величины энтальпии активации носителей заряда, обозначенные на рисунках (см. рис. 4).

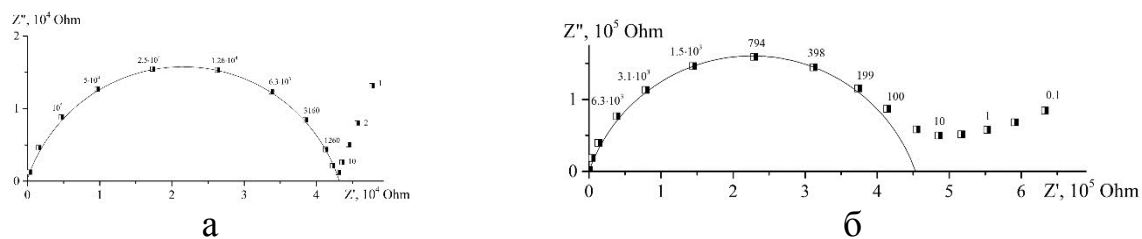


Рис. 3 – Диаграммы комплексного импеданса СЭ ТР $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$: а – 294 К, б – 600 К

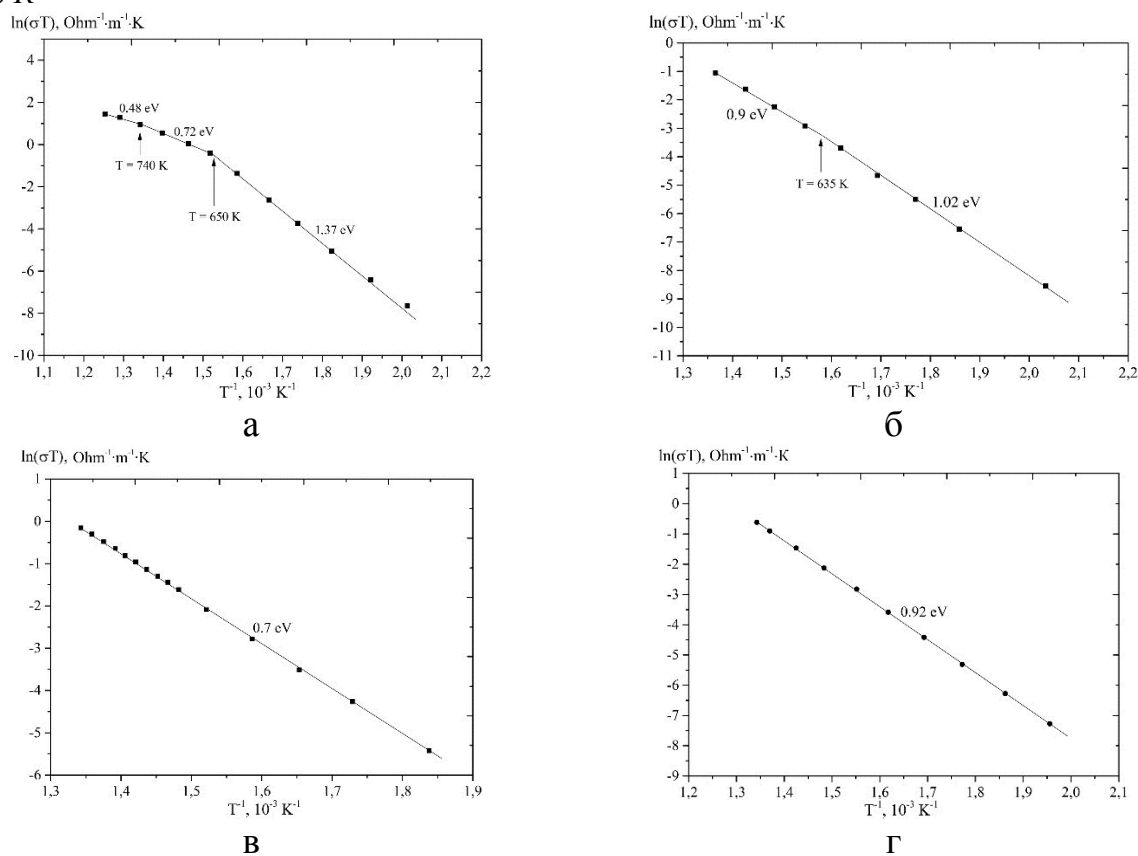


Рис. 4 – Температурные зависимости статической удельной проводимости СЭ ТР $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$: а – $y = 0.1$, б – $y = 0.2$, в – $y = 0.4$, г – $y = 0.5$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проект № 18-33-00099\18.

Список литературы:

1. Палатников М. Н., Ефремов В. В., Сидоров Н. В., Обрядина Е. Ю., Макарова О. В., Сандлер В. А. // Неорганические материалы, 2014, Т. 50 №11, с. 1222-1230.
2. Hardiman В., Henson R.M., Peeves С.P., Zeyfand R.R.//Ferroelectrics. 1976. V.12. P. 157-159.
3. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Калинин В.Т.: Сегнетоэлектрические твердые растворы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ синтез, структура, свойства. М.: Наука, 2015, с. 232.
4. Lefkowitz J., Lukazewicz K., Megaw H.D. // Acta Cryst. 1966. V.20. P.670.
5. Glozer A.M., Megaw H.D.//Acta Cryst. 1973. V. A29. p.489.

ПОРИСТЫЕ ОКСИДЫ НИКЕЛЯ И ПЛЕНКИ ИЗ НИХ НА УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

© Л.А. Земскова¹, А.В. Войт¹, Н.Н. Баринов²

¹ - Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

² - Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток,
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

Аннотация

Получены композитные материалы состава гидроксид никеля/хитозан, в том числе на поверхности углеродного волокна. Синтез осуществляли гидролизом прекурсора (хлорид никеля) в присутствии мочевины, действующей как замедленное основание, и хитозана в качестве внешнего темплата. Показано, что гидроксид никеля осаждается в α -форме, что определено из характерной дифрактограммы. Определены размеры областей когерентного рассеяния в композитах, высушенных на воздухе и при 100 °С. Материалы могут представлять интерес в качестве катализаторов и электродных материалов.

Ключевые слова: наночастицы, оксиды/гидроксиды никеля, гомогенный гидролиз, темплатный синтез, хитозан

POROUS NICKEL OXIDES AND THEIR FILMS ON CARBON FIBER CARRIERS AS MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES

L.A. Zemskova¹, A.V. Voit¹, N.N. Barinov²

¹ - Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
690022, Russia, Vladivostok, prospect Stoletiya Vladivostoka, 159, e-mail: avoit@ich.dvo.ru

² - Far East Geological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
690022, Russia, Vladivostok, prospect Stoletiya Vladivostoka, 159

Abstract

Composite materials of nickel hydroxide/chitosan were obtained, including on the surface of carbon fiber. Synthesis was carried out by hydrolysis of the precursor (nickel chloride) in the presence of urea acting as 'delay base' and chitosan as an external template. Nickel hydroxide was shown to precipitate in α -form, which was determined from the characteristic XRD pattern. The crystallite sizes in composites dried in air and at 100 °C were determined. Materials are interested as catalysts and electrode materials.

Keywords: nanoparticles, nickel oxides/hydroxides, homogeneous hydrolysis, template synthesis, chitosan

Оксиды металлов в наноразмерном состоянии представляют большой практический интерес. Наночастицы (НЧ) проявляют свойства, отличные от свойств массивных объектов, что связано с влиянием размерного фактора. Однако хранение и использование нанопорошков требует специальных приемов, поэтому прибегают к осаждению оксидов в пористые матрицы или диспергируют НЧ оксидов в синтетические или природные полимеры [1, 2]. Синтез гибридных материалов включает два возможных пути: введение готовых НЧ в полимер на стадии синтеза полимера, либо синтез НЧ непосредственно в полимере [2]. В большой степени все вышперечисленное

относится к оксидам/гидроксидам никеля, назначение которых, главным образом, для использования в современных энергоемких устройствах (батареи и суперконденсаторы), а также в качестве катализаторов или сенсоров. Синтез оксидов/гидроксилов никеля осуществляют с использованием простых гидротермальных процессов [3], золь-гель методов [4], и электрохимических процессов осаждения [5]. Для формирования частиц с определенной морфологией, заданной формой и пористостью прибегают к применению сурфактантов в качестве темплатов [3]. В качестве внешнего темплата может быть использован биополимер хитозан, как представитель материалов “зеленой химии” для получения наносфер оксида никеля с размером кристаллитов 10-30 нм [6]. Наноструктурированные пленки никель оксид/хитозан применяются для получения сенсоров [7], материалов топливных ячеек [8]. С целью получения тонких пленок оксида никеля на носителях используют осаждение на проводящие подложки – никелевую фольгу [5] или углеродное волокно [9].

Цель работы – разработка простых методов формирования композитных материалов в составе оксид никеля с хитозаном и углеродным волокном.

Экспериментальная часть

В работе в качестве исходных реагентов и материалов использовали хлорид никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, активированное углеродное волокно (АУВ) Актилен производства ЛенНИИ «Химволокно» и высокомолекулярный хитозан производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124-99.

Осаждение гидроокиси никеля было выполнено при участии мочевины в процессе ее разложения в присутствии биополимера хитозана, как внешнего темплата (экзотемплата). Кроме того, осаждение гидроксида никеля в присутствии хитозана было выполнено на высокопористый носитель – АУВ.

Образцы материалов готовили следующим образом. Раствор, содержащий в соответствующих концентрациях мочевины, хлорид, хитозан, выдерживали в открытом стакане при температуре 90°C в течение ~ 8 часов. Оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Густой гелеобразный осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали водой, сушили на воздухе и

прогревали при 100°C в течение 1 часа. Осаждение на активированное углеродное волокно проводили в тех же условиях, погружая волокно в реакционную массу.

Полученные композиционные материалы были изучены с использованием комплекса методов: рентгеновской дифракции (дифрактометр ADVANCE D-8, Германия), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (EVO 50XVP), энергодисперсионного анализа (INCA 350) для определения химического состава поверхности.

Обсуждение результатов

В литературе описаны различные фазы гидроокиси никеля: α - и β -Ni(OH)₂, в которых никель находится в степени окисления +2 и β - и γ -NiOOH с никелем в степени окисления +3, все эти формы вовлечены в цикл «заряд – разряд» в источниках энергии. α -Ni(OH)₂ является более активным материалом с наибольшей, ионной по природе, проводимостью. Для получения гидроокиси никеля используются осадительные процессы, которые состоят из смешения соли никеля и основания. Однако по причине больших пересыщений трудно получить воспроизводимые осадки, особенно в случае α -Ni(OH)₂. Наиболее подходящим способом контролировать суперпересыщение является гомогенное осаждение [10]. Одним из таких способов получения гидроокиси никеля является осаждение из водных растворов Ni²⁺ при разложении присутствующей в растворе мочевины. При температуре 60 °C разложение мочевины становится достаточно быстрым для того, чтобы медленно и в гомогенных условиях увеличивать pH по всему объему раствора, при котором осаждение гидроокисей металлов или карбонатов становится возможным без создания высокой степени пересыщения. Сообщалось, что методом осаждения с применением мочевины образуется Ni(OH)₂ с α -структурой [11]. Мочевина действует как “замедленное основание”, поскольку реакция с ее участием при комнатной температуре не протекает. Гидролиз мочевины начинается, когда температура поднимается выше 333 °K, при которой начинается разложение

мочевины с высвобождением гидроксил-ионов, и возрастанием а рН по всему объему [11].

Гомогенное осаждение с помощью мочевины осуществляли в присутствии внешнего темплата – полисахарида хитозана. Обладающий рН–зависимой растворимостью хитозан является водорастворимым и положительно заряженным при протонировании аминогрупп в кислой среде.

При рН 6,5 первичные аминогруппы ХТЗ депротонируются, и как следствие растворенный хитозан флокулирует при величине рН выше 6 [12]. Для гидроксида никеля рН начала осаждения в зависимости от концентрации лежит в пределах 6,7...7,7 [13]. Таким образом, в процессе гомогенного гидролиза происходит осаждение гибридного материала гидроксида никеля в присутствии внешнего темплата хитозана. Рентгенограммы полученных нами образцов гибридных материалов и композитных материалов в составе с углеродным волокном приведены на рисунке.

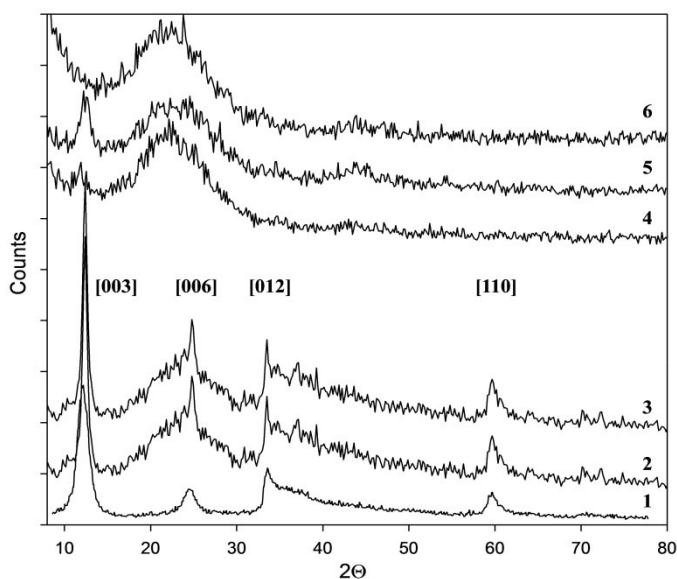


Рисунок – Дифрактограммы 1 – α -Ni(OH)₂ [11]; 2, 3 – композитов ХТЗ–Ni(OH)₂; 4, 5 – АУВ–ХТЗ– α -Ni(OH)₂, высушенных на воздухе – 2, 4 и при 100 °С – 3, 5; 6 – АУВ

Осаждающаяся в составе материалов гидроокись никеля имеет характерную рентгенограмму, отвечающую гидроокиси α -Ni(OH)₂, идентичной приведенной в работе [11]. Асимметричный характер пика [012] является аргументом в пользу доказательства турбостратной природы гидроксида. Межплоскостное

расстояние в α -фазе составляет 7–8 Å. Поскольку отсутствуют сдвиги в межплоскостных расстояниях композитов относительно чистой гидроокиси, можно предположить, что молекулы биополимера не внедряются между слоями. При соосаждении гидроокиси с хитозаном наблюдается аморфизация биополимера. Были рассчитаны по формуле Шеррера размеры кристаллитов, в том числе в материале АУВ/хитозан/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$, прогревом при 100 °С (таблица).

Таблица. Размеры кристаллитов в исследуемых композитах

Композит	d, нм
АУВ-Хитозан- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 100°С	2.6
АУВ-Хитозан- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ воздух	-
Хитозан- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 100°С	12.8
Хитозан- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ воздух	10.3
α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [11]	5.6 - 7.6

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, номер гос.регистрации темы 0265-2019-0001.

Литература

1. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment / Zhang Y., Wu B., Xu H., Liu H., Wang M., He Y., Pan B. // *NanoImpact*. 2016. N 3–4. P. 22–39.
2. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications / Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A. K. // *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. N 2. Article 715.
3. Fabrication of novel hierarchical β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO microspheres via an easy hydrothermal process / Kuang D.-B., Lei B.-X., Pan Y.-Pi., Yu X.-Y., Su C.-Y. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 5508–5513.
4. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors / Liu K.-C., Anderson M.A. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143, N 1. P. 124–130.
5. Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor / Fu G.-R., Hu Z.-A., Xie L.-J., Jin X.-Q., Xie Y.-L., Wang Y.-X., Zang Z.-Y., Yang Y.-Y., Wu H.-Y. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009. V. 4. P. 1052–1062.
6. Synthesis and characterization of NiO nano-spheres by templating on chitosan as a green precursor / Choo C. K., Goh T. L., Shahcheraghi L., Ngho G. C., Abdullah A. Z., Horri B. A., Salamatinia B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. N 12. P. 3874-3882.
7. Nanostructured nickel oxide-chitosan film for application to cholesterol sensor / Singh J., Kalita P., Singh M. K., Malhotra B. D. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. N 12. P. 123702.
8. One-pot synthesis of a high performance chitosan-nickel oxyhydroxide nanocomposite for glucose fuel cell and electro-sensing applications / El-Nagar G. A., Derr I., Fetyan A., Roth C. // *Appl. Cat. B-Environmental*. 2017. V. 204. P. 185-199.
9. Формирование и исследование электрохимических свойств композитов оксид никеля/углеродное волокно, полученных в присутствии сурфактантов / Шевелева И.В., Земскова Л.А., Войт А.В., Курявый В.Г., Сергиенко В.И. // Спецвыпуск. Электрохимия. 2011. Т. 47. № 11. С. 1304-1310.
10. Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism / De A.A. Soler-Illia G.J., Jobbagy M., Regazzoni A.E., Blesa M.A. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3140–3146.
11. Homogeneous precipitation of nickel hydroxide powder: dis. ... D. Ph. / Bora Mavis / Iowa State University. – Ames, Iowa, 2003. – 125 p. www.osti.gov/bridge/servlets/purl/822049-urdfie/native/822049.pdf.
12. Electrophoretic deposition of organic-inorganic nanocomposites / Zhitomirsky I. // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. N 24. P. 8186–8195.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. 1979. – 480 с.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ИНФИЦИРОВАННЫХ РАН

© А. С. Ложкомоев¹, С. О. Казанцев¹

¹ – Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4. e-майл: asl@ispms.tsc.ru

Аннотация

*В работе синтезированы наноструктуры оксигидроксида алюминия в виде складчатых наноллистов размером 100-200 нм и толщиной 2-5 нм. Показана возможность применения наноструктурного оксида алюминия для лечения инфицированных ран. В экспериментах *in vivo* на крысах установлено, что при использовании данного наноматериала происходит ускоренное заживление ран. При этом, раны инфицированные клиническим штаммом MRSA заживляются быстрее при местном воздействии наноструктурами и введении пенициллина. На 8 сутки лечения индексе заживления раны (ЗР) при лечении наноструктурами AlOOH и пенициллином составил 99 %, при лечении только пенициллином индекс ЗР составил 62%, при лечении только наноструктурами ЗР составил 80%.*

Ключевые слова: оксигидроксид алюминия, наноллисты, наноструктуры, лечение инфицированных ран.

NANOSTRUCTURED METAL OXIDES FOR THE TREATMENT OF INFECTED WOUNDS

A. S. Lozhkomoev¹, S. O. Kazantsev¹

¹ - Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russia, e-mail: asl@ispms.tsc.ru

Abstract

*In this paper, nanostructures of aluminum oxyhydroxide were synthesized in the form of folded nanosheets with a size of 100–200 nm and a thickness of 2–5 nm. The possibility of using nanostructured alumina for the treatment of infected wounds is shown. In *in vivo* experiments on rats, it was found that using this nanomaterial results in accelerated wound healing. At the same time, wounds infected with the clinical strain of MRSA heal faster with local exposure to nanostructures and administration of penicillin. On the 8th day of treatment, the wound healing index (WHI) in the treatment with AlOOH nanostructures and penicillin was 99%; in the treatment with penicillin alone, the WHI was 62%, and in the treatment with nanostructures only, 80%.*

Keywords: aluminum oxyhydroxide, nanosheets, nanostructures, treatment of infected wounds.

В качестве экспериментальных животных использованы самцы белых крыс породы “Vistar” весом от 209 до 380 г. При этом животные были разделены на 2 группы по 5 самцов в группе. Первая группа: лечение одной раны проводилось со структурами AlOOH, другая рана не подвергалась лечению. Вторая группа: лечение ран проводилось внутримышечным введением пенициллина, при этом одна из ран также обрабатывалась структурами AlOOH.

Особенности течения раневого процесса и динамику регенераторных изменений оценивали по таким показателям как: наличие и характер

воспалительной реакции, состояние краев и дна раны, сроки очищения ран от гнойного экссудата и некротических тканей, начала появления и характер грануляций, сроки начала эпителизации и закрытие ран (ЗР в %). Показатель ЗР рассчитывали по формуле:

$$ЗР = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%,$$

где A_0 – исходный размер раны на 0 сутки, A_t – текущий размер раны.

Результаты проведенных исследований по данным анализа показателей общего состояния животных свидетельствуют, о том, что у большинства из них (70%) первые 2-3 суток при удовлетворительном общем состоянии отмечали некоторое снижение двигательной активности, что являлось ответной реакцией на нанесенные им травмы, а также результатом успешного инфицирования ран с занесением в организм инфекционного агента и развитием гнойно-воспалительного процесса. Дальнейшее наблюдение за динамикой этих показателей свидетельствуют о постепенном восстановлении исходной двигательной активности спустя 2-3 суток от начала эксперимента. Подтверждением такой положительной динамики явилась и тенденция увеличения веса животных на 10-15 % от исходных данных, начиная с 5 суток и до конца исследования. Данный факт был обусловлен купированием воспроизведенного гнойно-воспалительного процесса местным применением наноструктур, снижением степени интоксикации организма, очищением ран от гнойного экссудата и некротических масс, дополнительным характером обезболивающего их влияния на раневой процесс. Такая положительная динамика течения была лучше отмечена у экспериментальных животных 2 группы, когда местное лечение комбинировалось внутримышечным применением пенициллина.

Результаты анализа и оценки показателей течения раневого процесса согласовываются с данными, полученными при изучении общего состояния животных. С момента снятия швов и раскрытия ран у всех исследуемых животных в сроки до 3-х суток были отмечены наличие серо грязного налета на

их дне, отек и гиперемия окружающих тканей, местной гипертермии, определяемого методом пальпации, различными очертаниями краев и конфигурации ран с размерами от 0,9 до 1,0 см. Индекс ЗР на 3 сутки от начала лечения структурами АІООН составил 80 %, без лечения – 10 %. При комбинированном лечении структурами АІООН и пенициллином индекс ЗР составил 47%, при этом индекс ЗР раны, подвергавшейся лечению только пенициллином, составил 24%. Данные приведены в таблице 1.

Динамика указанных показателей на 5 сутки наблюдения после роспуска швов свидетельствуют о развитии следующих местных изменений: во всех контрольных ранах обнаружены появления свободного гнойного экссудата, увеличение отека и гиперемии вокруг ран с сохранением серо-грязного налета на их дне, расширением границ ран от 1,1 до 1,2 см и с изменением их очертания ближе к округлой.

В то же время на опытных ранах в указанные сроки были отмечены следующие изменения: в группе, где местное лечение ран проводилось с применением наноструктур АІООН (1 группа) такие симптомы как отек, гиперемия, припухлость, наличие местной гипертермии и свободного гнойного экссудата отсутствовали.

При этом края и дно ран были представлены чистыми ровными с круглыми очертаниями, размеры которых в среднем составили 1,0×0,7 см. Раневая поверхность была покрыта тонким серо-белым корковым пластом, которая легко удалялась при проведении антисептической обработки и нанесения новой порции образца.

В группе животных, где лечение опытных ран проводилось с местным применением структур АІООН в комбинации с системным внутримышечным введением пенициллина (2 группа) уже на 2-3 сутки такие показатели как гиперемия, отечность, припухлость и местная гипертермия окружающих рану тканей отмечены не были. Как и у первой группы животных, рана покрывалась тонкой серо-белесоватой коркой со следами соответствующего образца, после удаления которой было обнаружено чистое дно и ровные очертания краев, с

отсутствием гнойного экссудата и налета. При этом на 5 сутки наблюдения средний размер ран составлял 0,7 см. Были отмечены признаки начальной регенерации эпителиального покрова, преимущественно по направлению из периферии к центру.

Динамика последующих изменений в течении раневого процесса контрольных и опытных ран у всех групп экспериментальных животных показали следующее: начиная с 6 суток от начала лечения у всех из них отмечалась тенденция к сокращению размеров ран уже за счет превалирования репаративно-регенераторных процессов (покрытие дна ран грануляционными тканями с формированием эпителиального покрова). Так из 5 животных первой группы к 8 суткам только у одного было отмечено полное закрытие опытной раны, а у остальных их размер оставался приблизительно 2 мм. В то же время размер контрольных ран, без лечения наноструктурами AlOON составлял 6,5 мм/ Индекс ЗР при лечении наноструктурами AlOON составил 32 %, без лечения – 44 %. Данные приведены в таблице 1.

Динамика течение регенераторного процесса ран животных второй группы проходила следующим образом: на 8 сутки наблюдения у 3-х испытуемых животных опытные раны эпителизировались полностью, в то время аналогичный результат был отмечен только в одной контрольной ране. Индекс ЗР при лечении структурами AlOON и пенициллином составил 99.1 %, при лечении только пенициллином индекс ЗР составил 62%. При этом у животных данной группы к указанному сроку все раны покрывались корками серо-белесоватого цвета, на контрольных - коричневой. После удалении корок, у всех ран было отмечено чистое дно, ровные круглые очертания краев, а в подгруппе эпителизированных ран, где были применены структуры AlOON отмечалось формирование нежного рубца.

Таким образом, при лечении ран лабораторных животных (крысы), инфицированных метициллин-резистентным золотистым стафилококком (MRSA), наноструктурами AlOON в комбинации с пенициллином (внутримышечное введение раствора пенициллина дозой 10 мг/кг 1 раз в

сутки), ранозаживление происходит быстрее, чем при лечении наноструктурами и пенициллином по отдельности. На 8 сутки лечения индексе заживления раны (ЗР) при лечении наноструктурами АІООН и пенициллином составил 99 %, при лечении только пенициллином индекс ЗР составил 62%, при лечении только наноструктурами ЗР составил 80%. Быстрое заживление обусловлено подавлением жизнеспособности патогенной микрофлоры за счет изменения чувствительности MRSA к пенициллину в присутствии наноструктур АІООН. Данные потенцирующего действия приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Сутки лечения после ропуска швов	Показатель закрытия раны, %			
	1 группа		2 группа	
	левая рана (без лечения)	правая рана (лечение структурами АІООН)	левая рана (лечение внутримышечными инъекциями пенициллина)	правая рана (комбинированное лечение пенициллином и структурами АІООН)
3	10	32	24	47
5	25	64	45	78
8	44	80	62	99

Работы выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0156, идентификатор проекта RFMEFI60417X0156).

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ ПО ДАННЫМ МОДЕЛИРОВАНИЯ**

© **Б. Н. Галимзянов^{1,2}, А. В. Мокшин^{1,2}**

¹ - Казанский федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань

² - Удмуртский федеральный научный центр Уральского отделения Российской академии наук, 426067, Россия, г. Ижевск

е-майл: bulatgnmail@gmail.com

Аннотация

В настоящей работе мы изучаем влияние уровня переохлаждения на формирование и рост нанокристаллитов в однокомпонентной металлической пленке. Одним из основных результатов является прямое доказательство того, что кристаллизация рассматриваемой системы инициируется через механизм гомогенного зародышеобразования даже при глубоких уровнях переохлаждения. Показано, что при низких уровнях переохлаждения система образует монокристалл, тогда как поликристаллическая структура образуется при глубоких уровнях переохлаждения. Это следует непосредственно из результатов кластерного анализа и рассчитанных дифракционных картин.

***Ключевые слова:** кристаллизация, металлическая пленка, переохлажденная жидкость, аморфная система, зародышеобразование, рост кристаллов, моделирование атомарной динамики.*

**CALCULATION OF NANOCRYSTALLINE STRUCTURES FORMATION AND
GROWTH CHARACTERISTICS IN SUPERCOOLED METALLIC FILM BASED ON
SIMULATION DATA**

B. N. Galimzyanov^{1,2}, A. V. Mokshin^{1,2}

¹ - Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia

² - Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 426067 Izhevsk, Russia

e-mail: bulatgnmail@gmail.com

Abstract

In the present work, we study the influence of a supercooling level on formation and growth of nanocrystallites in a single-component metallic film. One of the main results of our study is direct evidence that the crystallization of the considered system is initiated through the homogeneous nucleation mechanism even at deep levels of supercooling. It is shown that the system forms a single crystal at low levels of supercooling, whereas a polycrystalline structure is formed at deep supercooling levels. This follows directly from the results of cluster analysis and calculated diffraction patterns.

Keywords: crystallization, metallic film, supercooled liquid, amorphous system, nucleation, crystal growth, simulation of atomistic dynamics.

Как известно, переохлажденные жидкости и стекольные системы в основном получают быстрым охлаждением равновесной жидкости до температур, расположенных значительно

ниже температуры плавления [1]. Это позволяет избежать или существенно замедлить процесс кристаллизации. Несмотря на достигнутые успехи в изучении процессов кристаллизации в переохлажденных жидкостях и стекольных системах, до сих пор не утихают споры о механизмах, инициирующих подобные структурно-фазовые трансформации. Так, например, на вопрос «Все ли стекольные системы кристаллизуются?» в настоящее время нет однозначного ответа [2]. С другой стороны, нет ясного понимания влияния переохлаждения на структурные особенности возникающих кристаллических зародышей, а также на их морфологические характеристики.

В настоящей работе рассматривается процесс кристаллизации ультратонкой металлической пленки при различных уровнях переохлаждения. На основе данных моделирования атомарной динамики рассчитываются основные нуклеационные характеристики, а также выполняется структурный анализ. Рассматривается система Джугутова, состоящая из 14700 одинаковых частиц (атомов) [3, 4]. Ячейка моделирования имеет объем $V = L_x L_y L_z$, где $L_x = L_y \approx 11.5 L_z$ и $L_z \approx 4.8 \sigma$ (здесь σ - эффективный диаметр атома). Моделирование выполняется в изобарно-изотермическом ансамбле. Переохлажденные и стекольные образцы получают быстрым изобарическим охлаждением равновесной жидкости с температурой $T = 3.0 \epsilon/k_B$ (здесь ϵ - единица энергии, k_B - постоянная Больцмана). Эти образцы генерируются для термодинамических состояний с давлением $p = 15 \epsilon/\sigma^3$ и при температурах в диапазоне от $T = 0.5 \epsilon/k_B$ до $T = 1.4 \epsilon/k_B$. При изобаре $p = 15 \epsilon/\sigma^3$ температура стеклования и температура плавления системы составляют $T_g \approx 0.78 \epsilon/k_B$ и $T_m \approx 1.72 \epsilon/k_B$, соответственно.

Для распознавания кристаллических структур выполняется кластерный анализ, основанный на определении параметров локального ориентационного порядка [5]. Информация о кристаллической структуре получается через оценку структурного фактора $S(k_x, k_y)$, спроецированного на плоскость xy [6]. Методом инвертированного усреднения, детально описанным в работах [7, 8], для каждого рассматриваемого термодинамического состояния оценивается время ожидания τ_c первого крупного кристаллического зародыша критического размера. Отметим, что критическим считается размер (число частиц), при котором зародыш способен к устойчивому росту.

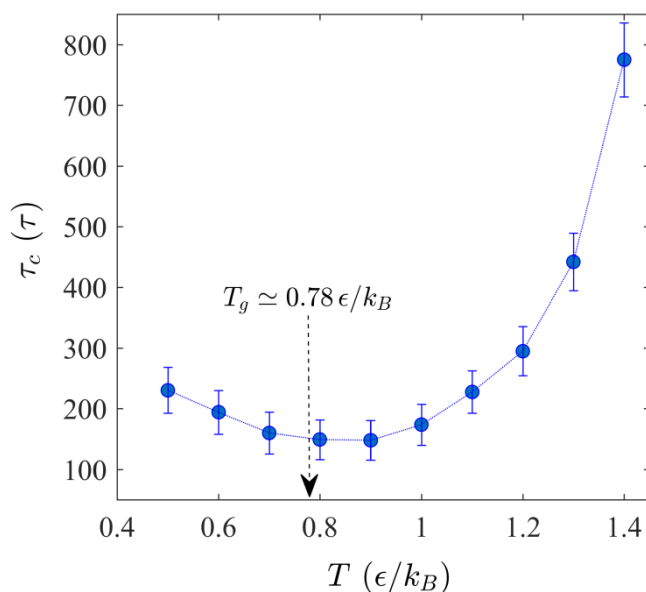


Рисунок 1. Температурная зависимость времени ожидания первого зародыша критического размера.

На рисунке 1 приводится температурная зависимость времени ожидания τ_c . Как видно из рисунка, что уровень переохлаждения может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на время формирования стабильных кристаллитов. Наименьшее время ожидания зародыша критического размера для рассматриваемой кристаллизующейся системы достигается при температурах в диапазоне от $T = 0.8 \varepsilon/k_B$ до $T = 1.0 \varepsilon/k_B$, соответствующим умеренным уровням переохлаждения. При глубоких уровнях переохлаждения (при температурах $T < 0.8 \varepsilon/k_B$), зародышеобразование замедляется растущей вязкостью, в то время как при малых переохлаждениях (при температурах $T > 1.0 \varepsilon/k_B$) основной причиной увеличения времени ожидания зародыша является уменьшение движущей силы зарождения новой фазы (разности химических потенциалов двух фаз).

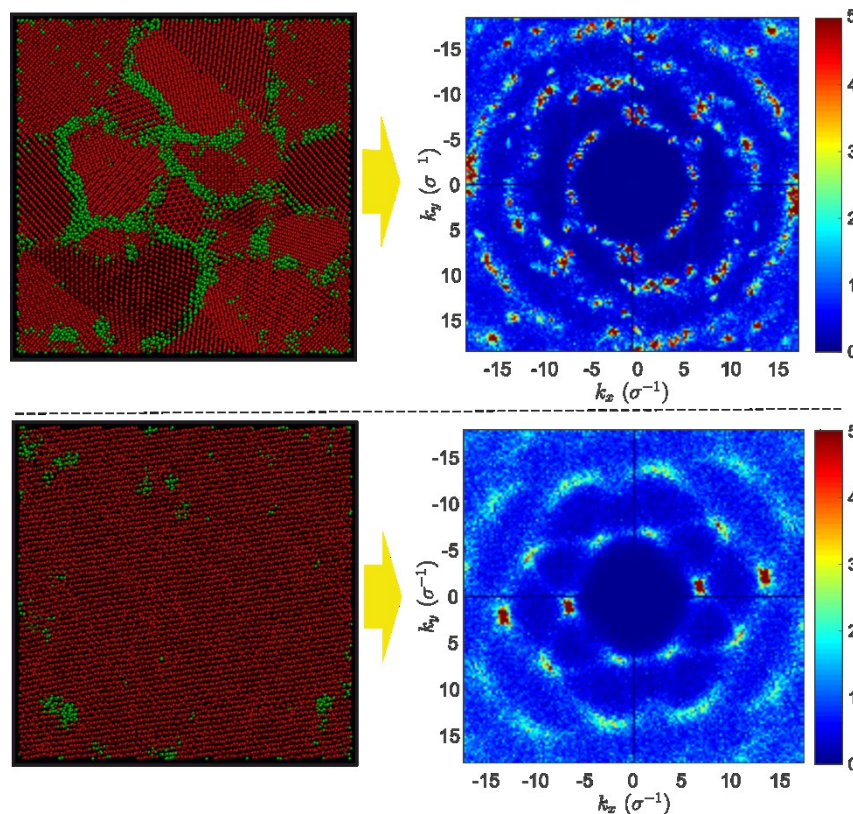


Рисунок 2. (верхние панели) Мгновенный снимок системы с поликристаллической структурой и соответствующая этой структуре рассчитанная дифракционная картина $S(k_x, k_y)$ при температуре $T = 0.5 \varepsilon/k_B$. (нижние панели) Монокристалл, образованный при температуре $T = 1.4 \varepsilon/k_B$. Здесь дифракционная картина $S(k_x, k_y)$ соответствует гранецентрированной кубической структуре.

Рисунок 2 показывает мгновенные снимки конфигурации кристаллической системы, образованной при малых и глубоких уровнях переохлаждения. Из рисунка 2 (верхние панели) видно, что при глубоких уровнях переохлаждения образуется поликристаллическая структура, состоящая из нескольких разориентированных кристаллических доменов. Это подтверждается рассчитанной дифракционной картиной $S(k_x, k_y)$, содержащей случайно распределенные пятна, что свидетельствует об отсутствии предпочтительной пространственной ориентации кристаллической решетки. В то же время, при малых уровнях переохлаждения (см. рисунок 2 [нижние панели]) система образует монокристалл. В этом случае кольца в $S(k_x, k_y)$ исчезнет полностью. Шестикратная симметрия дифракционной

картины $S(k_x, k_y)$ соответствует кристаллической структуре с гранцентрированной кубической решеткой [9].

Таким образом, одним из наших основных результатов является прямое доказательство того, что кристаллизация однокомпонентной системы инициируется через механизм зародышеобразования даже на глубоких уровнях переохлаждения. Мы показали, что температурная зависимость времени ожидания нуклеации имеет немонотонный характер, аналогичный тому, который наблюдается при гомогенном зарождение кристаллов в объемных переохлажденных системах [3]. Также мы находим, что система образует монокристалл при низком переохлаждении, тогда как поликристаллическая структура образуется при глубоких уровнях переохлаждения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00022).

Список литературы

1. Kelton K.F., Greer A.L. Nucleation in Condensed Matter: Application in Materials and Biology, Pergamon: Oxford, 2010.
2. Schmelzer J.W.P, Tropin T.V. Reply to “Comment on ‘Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy’” by Zanotto and Mauro // Entropy. 2018. Vol. 20. P. 704.
3. Galimzyanov B.N., Yarullin D.T., Mokshin A.V., Structure and morphology of crystalline nuclei arising in a crystallizing liquid metallic film // Acta Materialia. 2019. Vol. 169. P. 184-192.
4. Roth J. The fluid-solid transition of Dzugutovs potential // Eur. Phys. J. B. 2000. Vol. 14. P. 449-458.
5. Mickel W., Kapfer S. C., Schröder-Turk G. E., Mecke K. Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. P. 044501.
6. Jaiswal A., Egami T., Zhang Y. Atomic-scale dynamics of a model glass-forming metallic liquid: dynamical crossover, dynamical decoupling, and dynamical clustering // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 91. P. 134204.
7. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. Steady-state homogeneous nucleation and growth of water droplets: extended numerical treatment // J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 116. P. 11959-11967.
8. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. A Method for Analyzing the Non-Stationary Nucleation and Overall Transition Kinetics. A Case of Water // J. Chem. Phys. 2014. Vol.140. P. 024104.
9. Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Springer: New York, 2009.

РАСЧЕТ МНИМОГО ВРЕМЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСКРЕТНОГО ПЕРЕМЕННОГО ПОДХОДА С КУЛОНОВСКОЙ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

© Д. Наранчимэг^{1*}, Л.Хэнмэдэх¹, Г. Монхсайхан¹, О.Сух¹, Н.Цогбадрах²

¹- Школа Прикладных Наук, Монгольский университет науки и техники, Улаанбаатар, Монголия,
14191. э-майл: naranchimeg@must.edu.mn

²- Физический факультет, Школа искусств и наук, Национальный университет Монголии,
Улаанбаатар 14201, Монголия

Аннотация

Самосогласованное уравнение Кона-Шэма для многоэлектронных атомов решён с использованием метода дискретных переменных. Функциональный тип Вигнера использован для включения корреляционного функционала. Здесь метод дискретных переменных используется для равномерной и оптимальной пространственной дискретизации сетки и решения уравнения Кона-Шэма. Уравнение решён численно с использованием метода представления дискретной переменной. Результаты расчетов для атомов He, Li, Be, B, C, N, и O находятся в хорошем соответствии с другими наилучшими доступными значениями.

Ключевые слова: Теория плотности функционала, эффективный потенциал, электронная структура.

IMAGINARY TIME DENSITY FUNCTIONAL CALCULATION OF GROUND STATES OF ATOMS USING CWDVR APPROACH

D. Naranchimeg^{1*}, L.Khenmedekh¹, G. Munkhsaikhan¹, O.Sukh¹, N.Tsogbadrakh²

² Department of Physics, School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology,
Ulaanbaatar 14191, Mongolia. e-mail: naranchimeg@must.edu.mn

² Department of Physics, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, Ulaanbaatar
14201, Mongolia

Abstract

The self-consistent Kohn-Sham equations for many-electron atoms are solved using Discrete Variable Method. Wigner type functional is used to incorporate correlation functional. The discrete variable method is used for the uniform and optimal spatial grid discretization and solution of the Kohn-Sham equation. The equation is numerically solved using the CWDVR method. The results of the calculation for He, Li, Be, B, C, N and O atoms are in good agreement with other best available values.

Keywords: Density Functional Theory, Effective potential, Electronic structure.

1. Introduction

The numerical approach of many-electron systems is extremely difficult computation. Density functional theory (DFT) is a computational quantum mechanical modelling method used to investigate many-electron systems, in particular atoms, molecules, and the condensed phases [1]. It provides a powerful alternative technique to ab-initio wave function approach since the electron density possesses only three spatial dimensions no matter how large the system is. The DFT proves accurate and computationally much less expensive than usual ab-initio wave function methods, such as a Hartree-Fock method. However, the exchange-correlation energy functional, which is a functional of the total electron density is not known

exactly, and thus approximate exchange-correlation energy functional must be used. The DFT based upon the Hohenberg-Kohn (HK) energy functional [2] focuses on the solution of exchange-correlation energy and it had been used in many calculations of ground state properties an atomic system. The Kohn-Sham equation is shown to be solved by the Coulomb wave function discrete variable representation method. Since the CWDVR method is able to treat the Coulomb singularity naturally, it is suitable for atomic systems [3].

In this paper, we present the solution of the Kohn-Sham equation on the ground state problem for the many-electronic atoms by the Coulomb wave function discrete variable representation (CWDVR) method. This paper consists of methodology and results by the CWDVR method.

We show that ground state energy values calculated by the present method are in good agreement with other precise theoretical calculations. Finally, we present some conclusions. Here, atomic units (a.u.) are used throughout this paper unless otherwise specified.

2. Methodology

The DVR method has its origin in the transformation method devised by Harris et al.[4], where it was further developed by Dickinson and Certain [5]. Light et al. [6] first explicitly used the Discrete Variable Representation (DVR) method as a basis representation for quantum problems, where after different types of DVR methods have found wide applications in different fields of physical and chemical problems [7].

The DVR method gives an idea, associated basis functions are localized about discrete values of the coordinate under consideration. The DVR simplifies the evaluation of Hamiltonian matrix elements. The matrix elements of kinetic energy can also be calculated very simply and analytically in most cases [8].

In this section, we first give a brief introduction to the DVR constructed from orthogonal polynomials and Coulomb wave functions, which will be used to solve the Kohn-Sham equation for many-electron atomic systems.

The DVR approach basis functions can be constructed from any complete set of orthogonal polynomials, defined in the domain with the corresponding weight function [8].

It is known that a Gaussian quadrature can also be constructed using nonclassical polynomials. The DVR derived from the Legendre polynomials has been shown by Machtoub and Zhang [9] to offer very precise results for the metastable states of the exotic helium atom.

An appropriate quadrature rule for the Coulomb wave function was given by Dunseath et al.[10] with explicit expressions for the weights.

The time dependent single particle Kohn-Sham equation has the form

$$i \frac{\partial \psi_j(\vec{r}, t)}{\partial t} = (\hat{L}_0 + v_{eff}) \psi_j(\vec{r}, t) \quad (1)$$

Here, $\psi_j(\vec{r}, t)$ is the single particle Kohn-Sham orbit of N electron atom, v_{eff} is the time dependent effective potential, and charge density depends on the coordinates and time and is given by

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r}, t)|^2 \quad (2)$$

However, one can write equation (1) in imaginary time τ and substitute $\tau = -it$, t being the real time, to obtain a diffusion-type equations:

$$-\frac{\partial R_j(\vec{r}, \tau)}{\partial \tau} = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}\right) R_j(\vec{r}, \tau) \quad (3)$$

The Kohn-Sham effective local potential contains both classical and quantum potentials and can be written as:

$$v_{eff}[\rho; \vec{r}, t] = \frac{e}{\rho} + \frac{\delta E_{ne}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho} \quad (4)$$

Here; the first term is inter-electronic Coulomb repulsion, the second is the electron-nuclear attraction term, the third is the exchange-correlation term, and the last term comes from interaction with the external

field (in the present case, this interaction is zero). A simple local energy functional form has been applied for the atoms, and the exchange part can be found to be [11],

$$\frac{\delta E_x}{\delta \rho} = \frac{\delta E_x^{LDA}}{\delta \rho} - \beta \left[\frac{\frac{4}{3} \rho^{1/3} + \frac{2}{3} \frac{r^2 \rho}{\alpha_x}}{\left(1 + \frac{r^2 \rho^{2/3}}{\alpha_x}\right)^2} \right] \quad (5)$$

$$\frac{\delta E_x^{LDA}}{\delta \rho} = -\frac{4}{3} C_x \rho^{1/3} \quad (6)$$

The simple local parameterized Wigner-type correlation energy functional [12] used for ground states:

$$E_c = -\int \frac{\rho}{a + b \cdot \rho^{-1/3}} d\vec{r} \quad (7)$$

$$\frac{\delta E_c}{\delta \rho} = -\frac{a + c \cdot \rho^{-1/3}}{(a + b \cdot \rho^{-1/3})^2} \quad (8)$$

where: a=9.81, b=21.4378 c=25.58266 are respectively.

3. Numerical solution of the diffusion equation: CWDVR method

The solution of Eq. (3) is used split time method, for split time Δt . It can be written

$$R(\vec{r}, t + \Delta t) = \dots \quad (9)$$

One of the main features of the DVR is that a function $R(\vec{r}, t)$ can be approximated by interpolation through the given grid points:

$$R(r) \cong \sum_{j=0}^N R(r_j) \frac{1}{F'(r_j)} \frac{F(r)}{r - r_j} \quad (10)$$

Here: $R(r_j)$ is the interpolation function, when $F(r)$ is an orthogonal polynomial. Eq. (10) is the Lagrange interpolation formula, where the Coulomb wave function is defined by radial grid points. Interpolation function is obtained by using the radial function that is derived from the cardinal functions.

Multiplying both sides of Eq. (10) by a weight function $\omega(r)$ and integrating with respect to r over an interval [a,b], we obtain the quadrature rule

$$\int_a^b dr F(r) \approx \sum_j \omega_j F(r_j) \quad (11)$$

here the weights ω_j is given by [10]:

$$\omega_j \approx \frac{\pi}{a_j^2} \quad (12)$$

$$a_j = F'(r_j) \quad (13)$$

The propagation in the energy space (step first in equation) can now be acquired through

$$e^{-\hat{H}_0 \Delta t / 2} R(r) = \sum_{j=0}^N e^{-\hat{H}_0 \Delta t / 2} R(r_j) g_j(r) \quad (14)$$

Here, we introduce the set of cardinal functions in Eq.(14)

$$g_j(r) = \frac{1}{F'(r_j)} \frac{F(r)}{r - r_j} \quad (15)$$

where the points r_j ($j=1,2,\dots,N$) are the zeros of the Coulomb wave function $F(r)$ and $F'(r_j)$ corresponds to its first derivative at r_j . Set of cardinal functions $g_j(r)$ satisfies the cardinality condition as

$$g_j(r_i) = \delta_{ij}. \quad (16)$$

Since the Coulomb wave functions was expressed in quadrature rule with expressions for the weight ω_j , then DVR basis function $f_j(r)$ satisfies the eigenvalue for the radial Kohn-Sham type equation:

$$\hat{H}R(r) = ER(r) \quad (17)$$

and

$$\hat{H}(r) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r). \quad (18)$$

The DVR greatly simplifies the evaluation of Hamiltonian matrix elements. The potential matrix elements involve merely the evaluation of the interaction potential at the DVR grid points, where no integration is needed. The matrix elements of kinetic energy can be calculated very simply – analytically.

Writing Eq.(10) as

$$R(r) \approx \sum_j R(r_j) g_j(r) \quad (19)$$

and substituting into the differential equation, we obtain a set of equations:

$$\sum_j R_j \hat{H} g_j(r) = E \sum_j R_j g_j(r), \quad (20)$$

for the unknown coefficients $R_j \equiv R(r_j)$. To solve these equations, we adopt a pseudospectral or collocation approach, requiring that Eq. (14) be satisfied exactly at each grid point.

The second derivative of the cardinal function g_j'' is given,

$$g_j''(r_i) = \delta_{ij} \frac{c_i}{3a_i} - (1 - \delta_{ij}) \frac{a_i}{a_j} \frac{2}{(r_i - r_j)^2}, \quad (21)$$

where a_i is given by Eq. (13) and c_i is calculated using

$$c_i = -a_i(2E + 2Z/r). \quad (22)$$

Here kinetic energy matrix elements D_{ij} can be calculated analytically using:

$$D_{ij} = -\delta_{ij} \frac{c_i}{6a_i} + (1 - \delta_{ij}) \frac{1}{(r_i - r_j)^2}. \quad (23)$$

In the Eq. (18) to expand $R(r_j)$ in the eigenvectors of the Hamiltonian \hat{H}_0 , we first solve the eigenvalue problem for \hat{H}_0 after discretization of coordinate, the differential equation for this problem can be written as:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] u_l(r) = \epsilon u_l(r) \quad (24)$$

The Hamiltonian matrix may be put in the symmetric form

$$H_{ij} = \frac{1}{(r_i - r_j)^2} (1 - \delta_{ij}) + \left\{ -\frac{c_i}{6a_i} + V(r_i) \delta_{ij} \right\} \quad (25)$$

Eq. (3) is then numerically solved to achieve a self-consistent set of orbitals, using the DVR method.

A key step in the time propagation of Eq. (9) is to construct the evolution operator $e^{-\hat{H}_l^0 t} \cong S(\ell)$ through accurate and efficient representation of \hat{H}_l^0 . Here we extend the DVR method to meet optimal grid discretization and an accurate solution of the eigenvalue problem of \hat{H}_l^0 .

In the present work, we are particularly interested in the exploration of the improvement of the Kohn Sham type equation in electron structure calculation. Thus we choose the Slater wave function as our initial state at $t = 0$. Note that, the differential equation for time propagation is normalized at each time step. Here the 200 grid points are used for the DVR discretization of the radial coordinates and $\Delta t = 0.001 a.u.$, with 5000 iterations are used in the time propagation to achieve convergence.

4. Results and Discussions

In this section we present results from nonrelativistic electronic structure calculation of the ground states of He, Li, Be, B, C, N and O atoms. Here, parameters of the Coulomb wave function such as wave number and effective charges are chosen to be $k = \sqrt{2E} = 3$ and $Z1 = 400$. Table 1 summarizes the main results for the mentioned atoms. The first row shows the present results. The results from the Amlan K Roy [14] for energies for the ground states for He, Li, Be, B, C, N and O atoms are shown below the present results. The corresponding Hartree-Fock values from the literature are listed for comparison. For all atoms considered, we found the present results of the total electronic energies considerably match the Hartree-Fock values and are significantly better than the results from Amlan K Roy [14].

Table 1. Calculated ground-state properties of He, Li, Be, B, C, N and O atoms (in au) along with literature data for comparison.

		He	Li	Be	B	C	N	O
-E	Present work	2.900	7.3197	14.582	24.779	37.9484	55.625	74.795
	Hartree-Fock [2]	2.8617	7.4332	14.573	24.529	37.688	54.400	74.809
	Roy [14]	2.8973	7.221	14.221	23.964	36.953	53.407	73.451
-Z/r	Present work	6.853	17.054	33.447	56.728	88.447	128.915	178.317
	Hartree-Fock [2]	6.749	17.115	34.072	58.143	88.649	127.326	176.324
-E _x	Present work	1.039	1.752	2.656	3.732	5.0416	6.527	8.223
	Hartree-Fock [2]	1.026	1.781	2.667	3.744	5.045	6.596	8.174
	Roy [14]	1.032	1.574	2.404	3.478	4.640	5.987	7.490
-E _c	Present work	0.0424	0.0659	0.093	0.1252	0.1637	0.2058	0.2524
	Hartree-Fock [2]	0.0423	0.0435	0.094	0.111	0.1560	0.1890	0.2412
	Roy [14]	0.0423	0.154	0.322	0.302	0.368	0.434	0.543
T	Present work	2.960	7.301	14.172	23.888	37.301	53.536	74.825
	Hartree-Fock [2]	2.8617	7.433	14.573	24.529	37.688	54.401	74.810
	Roy [14]	2.8974	7.382	14.844	25.300	37.924	53.664	73.444

It is satisfying that the CWDVR approach can be used to perform a high precision calculation of the Kohn-Sham type equation with the use of only a few grid points.

An analysis of the results for exchange and correlation energies are given in the same table separately. The results from exchange energies (E_x) calculations of the present calculations show a good agreement with the Hartree-Fock results [2]. For the Be, B, C and O atoms, the calculated exchange energy is nearly exact, while for He, Li and N, there is an underestimation by 1.05-1.63%. The calculated exchange energy for He and N gives close results to Amlan J Roy, underestimated about 0.68-1.05%, the rest atoms is being the worst case. This indicates that the simple local exchange functional in Eq. (5) is well accurate, compared to those of Amlan J Roy [14], which show a closer agreement with Hartree-Fock exchange energies.

The 'exact' correlation energies are considered for the Li, Be, B, C, N and O atoms in the Table 1 due to the comparison with other results. The Wigner-type correlation energy functional likely seems to be sufficiently enough for the systems considered. Compared with Hartree-Fock results for He, Be, C and O atoms, it is nearly exact, otherwise underestimated by about 0.24-4.94%; the Li, B and N atoms are being the worst case. The calculated correlation energy for He atom is nearly exact to Amlan J Roy, but worse results for other atoms.

We note that the primary purpose of this work is to explore the feasibility of extending the CWDVR to the solution of the Kohn-Sham type differential equation with imaginary time propagation. LDA-type xc energy functional can be easily adopted in the present CWDVR approach. Table 1 shows that the virial theorem is nearly satisfied for all atoms. The calculated kinetic energy term for the O atom is reasonably exact to Hartree-Fock, while for rest atoms there is an underestimation by 1.03–3.44%.

The results for total energies are given in the same table separately. The results from total energies calculations of the present calculations show a good agreement with the Hartree-Fock results [2]. For the Be, and O atoms, the calculated exchange energy is nearly exact, while for rest atoms there is an underestimation by 1.02-2.25%. This indicates that the total energy functional is well accurate, compared to those of Amlan J Roy [14], which show a closer agreement with Hartree-Fock total energies.

In Figure 1, we report the radial density plots for beryllium. The inset (a) reports the result from the present calculation, the inset (b) shows the Hartree-Fock plot for comparison. Here, the radial density plot shape from our calculation are in good agreement with Hartree-Fock plot.

Figure 2 shows the radial density plot for carbon. We note that the radial density of carbon calculated maintain the expected shell structure and closely resemble the Hartree-Fock density, where Hartree-Fock plot is not shown.

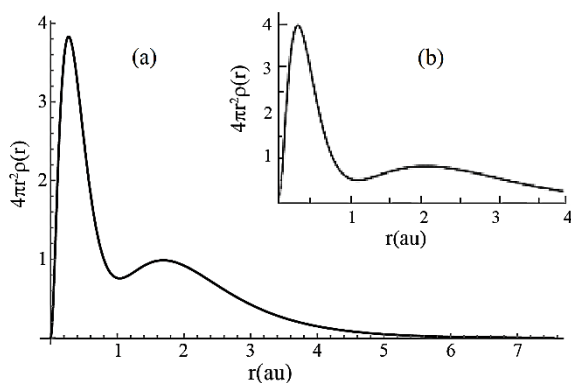


Figure 1. Radial density plot of Be (in au)

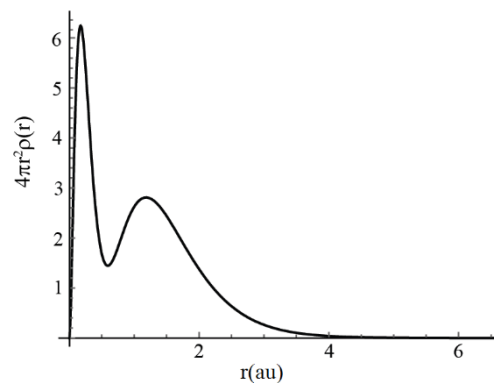


Figure 2. Radial density plot of C (in au)

5. Conclusion

In this paper, we present that nonrelativistic ground-state properties of He, Li, Be, B, C, N and O atoms can be calculated by means of time-dependent Kohn-Sham equations and an imaginary time evolution methods. The CWDVR approach shown to be an efficient and precise solution of ground-state energies of atoms. The calculated electronic energies are in good agreement with the Hartree-Fock values and are significantly better than the results in the literature [14]. The approach likely opens a road to the solution of ionization and excitation states of many electron atoms.

6. References

1. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
2. R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Univ. Press, New York, 1989)
3. Liang-You Peng and Anthony F. Starace J. Chem. Physics 125, 154311 (2006).
4. D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 43, 1515, 1965.
5. A. S. Dickinson and P. R. Certain, J. Chem. Phys. 49, 4209, 1968.
6. J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light, Chem. Phys. Lett. 89, 483, 1982; R. W. Heather and J. C. Light, J. Chem. Phys. 79, 147 1983;
7. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, ibid. 82, 1400, 1985.
8. D. Baye and P. H. Heenen, J. Phys. A 19, 2041 1986; V. Szalay, J. Chem. Phys. 99, 1978, 1993.
9. G. Machtoub and C. Zhang, Int. J. Theor. Phys. 41, 293 2002.
10. K. M. Dunseath, J. M. Launay, M. Terao-Dunseath, and L. Mouret, J. Phys. B 35, 3539 2002.
11. Deb B M and Chattaraj P K. 1989 Phys. Rev. A 39 1696
12. Amlan K Roy and Shih-I Chu, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35 (2002)
13. Ghosh S K and Deb B M 1994 J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 27 381
14. Amlan K Roy, J. Math Chem (2011) 49: 1687-1699.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Si-Cr-Ni-Fe В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТОМ РАСПЛАВЕ

© О.В. Заякин¹, Д.С. Ренев¹, В.И. Жучков¹, Е.Ю. Лозовая²

*1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН), г. Екатеринбург
E-mail: zferro@mail.ru*

2 - Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Аннотация

Методом математического моделирования изучен процесс плавления ферросплавов системы Si-Cr-Ni-Fe в железоуглеродистом расплаве в статических условиях. Установлено, что процесс плавления протекает в три периода. Выявлено влияние концентрации кремния и начальных размеров куска сплава на продолжительность каждого периода плавления сплавов. Показано, что увеличение содержания кремния от 6 до 40 % в составе комплексного ферросплава фракции 50 мм содержащего ~27 % Cr и ~12 % Ni приводит к снижению общего времени плавления сплавов с 67 до 30 сек. при температуре железоуглеродистого расплава 1600 °С.

Ключевые слова: *математическое моделирование, плавление, растворение, железоуглеродистый расплав, физико-химические свойства, время плавления, ферросплав.*

В последние годы в мире значительно возросло производство коррозионностойких хромоникелевых сталей [1, 2]. В России для их выплавки в основном используют электролитический никель, высокая цена которого не способствует развитию сталеплавильного производства [3]. В то же время в нашей стране ощущается дефицит относительно дешевых комплексных никелевых ферросплавов [4, 5], для разработки и применения которых необходимо знание их физико-химических характеристик [6-8]. Одной из наиболее важных характеристик сплава, предназначенного для легирования стали, является время его плавления и растворения в железоуглеродистом расплаве, от которого зависит как усвоение, так и распределение ведущих элементов ферросплава в объеме металла [9]. Механизм плавления сплавов является основополагающим фактором, определяющим время его плавления в

железоуглеродистом расплаве. В этой области проведены обширные исследования как отечественными [10, 11], так и зарубежными [12-14] металлургами.

В данной работе для изучения процесса плавления комплексных никельсодержащих сплавов в железоуглеродистом расплаве была использована математическая модель расчета времени плавления, разработанная учеными УрФУ и ИМЕТ УрО РАН. Модель включает гидродинамическую и тепловую части. Тепловая часть модели основана на классификации ферросплавов в зависимости от соотношения их температур ликвидус ($T_{л}$), температур ванны ($T_{в}$) и кристаллизации железоуглеродистого расплава ($T_{км}$) на легкоплавкие ($T_{л} \leq T_{км}$); тугоплавкие ($T_{км} < T_{л} < T_{в}$) и сверхтугоплавкие ($T_{л} \geq T_{в}$).

Для исследования выбраны образцы комплексных сплавов системы Si-Cr-Ni-Fe по составу соответствующие ферросплавам, которые возможно выплавить из отечественного минерального сырья [15, 16] (Таблица).

Результаты моделирования представлены на рис. 1, 2. В расчетах принимали, что $T_{км}=1530$ °С, начальная температура ферросплава $T_0=25$ °С, температура ванны железоуглеродистого расплава 1600 °С. Физико-химические характеристики ферросплавов принимали по данным из работы [17] и собственным экспериментам, опубликованным в [18]. В реальных условиях начальная температура ферросплава всегда меньше температуры кристаллизации стали, в связи с чем сначала на его поверхности образуется корка твердой стали. Тепловая часть модели включает дифференциальное уравнение теплопроводности Фурье для каждой из фаз (корки, твердого ядра, жидкого слоя ферросплава) и граничные условия, определяемые конвективным теплообменом и процессом плавления.

Таблица – Химический состав ферросплавов

№ п.п.	Содержание*, %		
	Si	Ni	Cr
1	5,8	12,2	27,4
2	13,0	11,9	28,8
3	20,4	12,1	26,3
4	40,1	11,7	25,5

* ~0,2 % C, Fe – остальное.

а

б

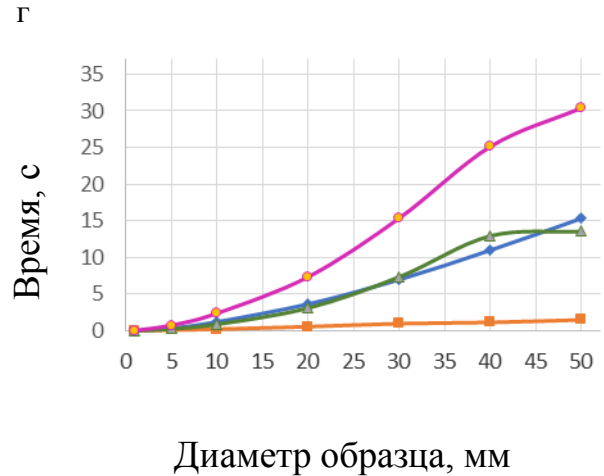
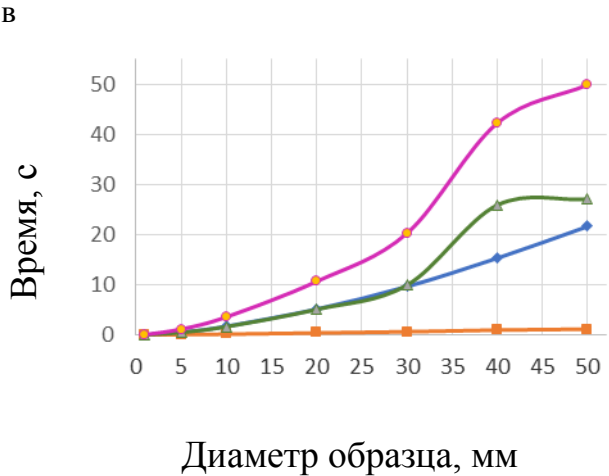
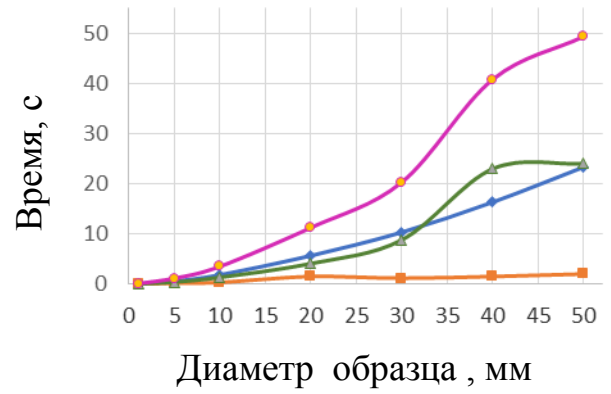
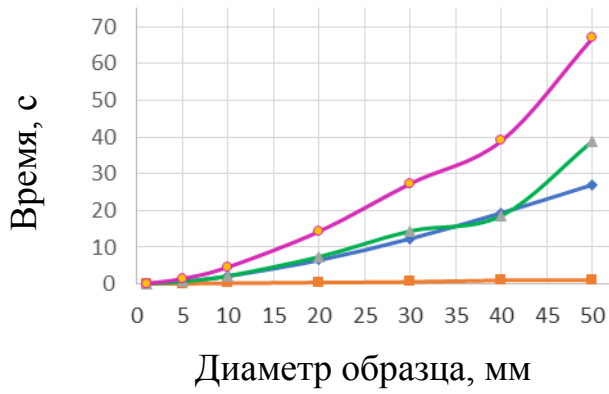


Рисунок 1 – Зависимость времени плавления по периодам плавления никельсодержащих ферросплавов от фракционного состава при $T_b=1600\text{ }^\circ\text{C}$:
 а – сплав 1; б – сплав 2; в – сплав 3; г – сплав 4 (табл.).
 - время первого периода плавления;
 - время второго периода плавления;
 - время третьего периода плавления;
 - суммарное время плавления

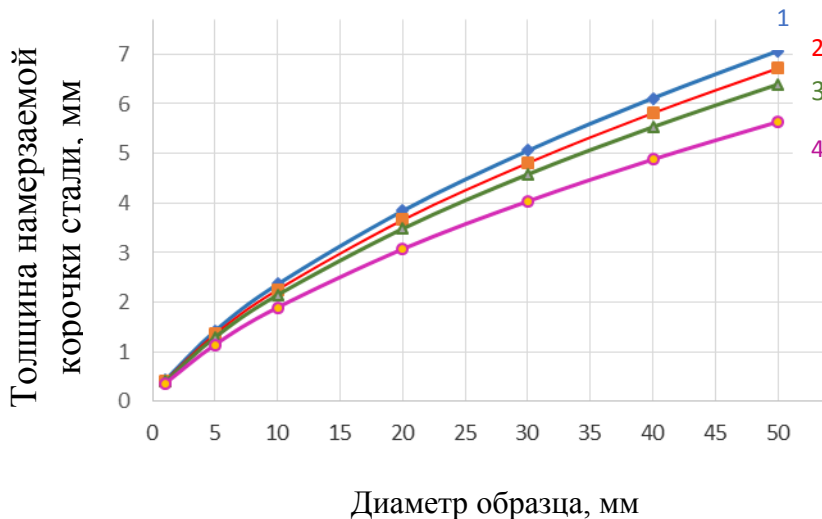


Рисунок 2 – Зависимость толщины намерзаемой корочки стали от фракционного состава ферросплава при $T_b=1600\text{ }^\circ\text{C}$
 Номера кривых соответствуют номерам сплавов в табл.

Все рассматриваемые сплавы относятся к группе легкоплавких ферросплавов, у которых $T_{л} \leq T_{км}$. Процесс их плавления в железоуглеродистом расплаве проходит в три периода. В течение первого периода ферросплав прогревается и при достижении температуры поверхности величины $T_{л}$ он начинает плавиться. Куски ферросплава при этом находятся в оболочке твердой стали, толщина которой увеличивается в начале периода и уменьшается к концу. Во второй период ферросплав плавится под коркой твердой стали за счет тепла, поступающего от железоуглеродистого расплава. Он заканчивается полным расплавлением твердой оболочки и контактированием не расплавленной, но достаточно прогретой части куска ферросплава с жидкой сталью. Чем продолжительнее первый период, тем сильнее успевает прогреться и частично расплавиться корочка намерзаемой стали, за счет чего сокращается доля второго периода. Для всех изучаемых сплавов второй период является самым коротким (не более 5 % суммарного времени плавления для фракции 50 мм). В третий период твердый кусок ферросплава плавится, непосредственно контактируя с жидкой сталью.

Влияние начальных размеров образца следующее: с уменьшением диаметра общее время плавления сокращается (рис. 1). С уменьшением крупности ферросплава в 50 раз общее время плавления уменьшается в 500-600 раз.

Увеличение содержания Si от 6 до 40 % в рассматриваемых сплавах приводит к снижению суммарного времени плавления с 67 до 30 с. (рис. 1), и сокращению толщины намерзаемой корочки стали с 7,1 до 5,6 мм (рис. 2) при начальном диаметре ферросплава 50 мм. Это связано с зависимостями теплофизических характеристик рассматриваемых ферросплавов от концентрации кремния. В целом, сплавы системы Si-Cr-Ni-Fe характеризуются значительно более быстрым протеканием процесса плавления в стали по сравнению со стандартным феррохромом и ферроникелем [9].

Заключение

Таким образом, методом математического моделирования изучен процесс плавания ферросплавов системы Si-Cr-Ni-Fe в железоуглеродистом расплаве в статических условиях. Установлено, что процесс плавания протекает в три периода. Показано, что увеличение содержания кремния от 6 до 40 % в составе комплексного ферросплава фракции 50 мм содержащего ~27 % Cr и ~12 % Ni приводит к снижению общего времени плавания сплавов с 67 до 30 сек. при температуре железоуглеродистого расплава 1600 °С. В целом, сплавы системы Si-Cr-Ni-Fe характеризуются значительно более быстрым протеканием процесса плавания в стали по сравнению со стандартным феррохромом и ферроникелем.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН и по проекту РФФИ №19-03-00451.

Литература

1. Pariser, H.H. Changing nickel and chromium stainless steel markets - a review / H.H. Pariser, N.R. Backeberg, O.C.M. Masson, J.C.M. Bedder // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 2018. Vol.118. No. 6. P. 563-568.
2. Лукин, А.С. Анализ технологии производства коррозионностойкой стали марки 08X18H10T / А.С. Лукин, О.А. Комолова, К.В. Григорович // Тр. конгресса с межд. участием и конф. молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»: «ТЕХНОГЕН-2019». - Екатеринбург: УрО РАН, 2019. - С. 99-102.
3. Жучков, В.И. Перспективы производства нержавеющей стали с использованием отечественных хромовых и никелевых ферросплавов / В.И. Жучков, Л.И. Леонтьев, Е.Н. Селиванов, О.В. Заякин, А.А. Бабенко // Материалы межд. науч.-практ. конф. «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья». Т.2. -Екатеринбург: Изд. УМЦ УПИ 2014. С.210-215.
4. Заякин, О.В. Разработка рационального состава технологии производства никельсодержащих ферросплавов из бедных окисленных никелевых руд: дис... канд. техн. наук: 05.16.02: защищена 27.12.2002: утв. 11.04.2003 / Заякин Олег Вадимович. - Екатеринбург, 2002. - 155 с.
5. Халезов, Б.Д. Гидро-, пирометаллургический способ получения сплавов системы Fe-Ni-Cr-Mn-Si / Б.Д. Халезов, О.В. Заякин, А.С. Гаврилов, В.И. Жучков // Бутлеровские сообщения. - 2017. - Т. 52. -№ 10. - С. 111-117.
6. Жучков, В.И. Изучение температур плавания и плотности никельсодержащих ферросплавов / В.И. Жучков, О.В. Заякин, Ю.Б. Мальцев //Расплавы. -2001.- №1. -С.7-9.

7. Spanov S.S., Zhunusov A.K., Tolymbekova L.B. Steel pilot melting at LLP “KSP STEEL” using Ferro-Silica-Aluminum // *Mettallurgist*. – New York: Springer US. – 2017. – Vol.60. Issue 11-12. – P.1149-1154.
8. Andreev, N.A. Density of chromium-containing ferroalloys / N.A. Andreev, V.I. Zhuchkov, O.V. Zayakin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2013. - Issue 6. - P. 418-419.
9. Zayakin, O.V. Melting Time of Nickel-Bearing Ferroalloys in Steel / O. V. Zayakin, V. I. Zhuchkov, E. Yu. Lozovaya // *Steel in Translation*. -2007. - Vol. 37. - No. 5. - P. 416–418.
10. Zhuchkov, V.I. Physicochemical Characteristics, Production and Application of Boron-bearing Complex Ferroalloys / V.I. Zhuchkov, O.V. Zayakin, L.I. Leont’evb, A.V. Sychev, I.N. Kel’ // *Steel in Translation*. - 2017. - Vol. 47. - No. 5. - P. 291–295.
11. Шурыгин, П.М. О кинетике растворения легирующих металлов в жидком железе / П.М. Шурыгин, В.Д. Шантарин//*Изв.АН СССР.Металлургия и горное дело*.1964.№ 2.С.38–40.
12. Agryropoulos S.A.. Dissolution characteristics of ferroalloys in liquid steel // *Iron and Steelmaker*, 1984. № 11. P. 48-57.
13. Seaton C.E., Rodrigues A.A., Gonzales V., Manrique M. The Rate of Dissolution of Pre-reduced Iron in Molten Steel. // *Transaction ISIJ*. 1983. Vol.23. P.14-20.
14. Agryropoulos S.A., Guthrie R.I.L. The influence of high exothermic heats of dissolution on the solution of solid alloy additions into molten bath of steel // *Heat and Mass Transfer in Metallurgical System*. Dubrovnik, 1981. P. 20-28.
15. Zhuchkov, V.I. Utilization of substandard and offgrade raw materials for chromium and manganese ferroalloys production / V.I. Zhuchkov, O.V. Zayakin, A.V. Zhdanov // *Proceedings of The Twelfth International Ferroalloy Congress*. V. I. Helsinki, Finland: Outotec Oyj, 2010, - P. 311-315.
16. Zhuchkov, V. I. Main Trends in the Processing of Poor Chrome Ore Raw Materials / V. I. Zhuchkov, O. V. Zayakin, L. I. Leont’ev, A. B. Esenzhulov, Ya. I. Ostrovskii // *Russian Metallurgy (Metally)*. - Vol. 2008. - No. 8. - P. 709-712.
17. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: *Металлургия*, 1989. - 384 с.
18. Zayakin O.V., Renev D.S. Density of Chrome–Nickel Ferroalloys // *Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists «FERROALLOYS»: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development». Knowledge E Materials Science*. 2019.C. 297-303.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ИМПУЛЬСА В Ti:САПФИРОВОМ ЛАЗЕР

© Э.Номин-Эрдэнэ, Д.Унурбилэг, П.Мунхбаатар, Ц.Баатарчулуун,
Ц.Хос-Очир, Г.Мунхбаяр, Н.Тувжаргал, Г.Эрдэнэ-Очир, Ж.Даваасамбуу

Лазерный исследовательский центр, Школа искусств и наук, Национальный университет
Монголии, Университетская улица-1, Улан-Батор 14201, Монголия
Электронная почта: nominerdene@num.edu.mn

Аннотация

Керр-линз мод синхронизация (КМС) известна как подходящий метод генерации фемтосекундных импульсов, а Ti: сапфировый лазер с синхронизацией мод в настоящее время широко используется в стабильных энергичных фемтосекундных импульсах. Мы представим моделирование КМС в резонаторах Ti: сапфирового лазера со свернутым резонатором, применяя метод трассировки лучей ABCD для гауссовского пучка. Моделирование будет работать для асимметричной конструкции резонатора. Будут обсуждаться синхронизация мод с жесткой апертурой и усиление мод с мягкой апертурой. На основе численного анализа мы найдем оптимальные параметры конструкции (положение щели, расстояние между полостями усиления, положение среды усиления) для КМС.

Ключевые слова: Самофокусировка, Керр-линз, Чувствительность смещения.

SIMULATION OF FEMTOSECOND PULSE IN A KERR-LENS MODE- LOCKED Ti: SAPPHIRE LASER

**E.Nomin-Erdene, D.Unurbileg, P.Munkhbaatar, Ts.Baatarchuluun,
Ts.Khos-Ochir, G.Munkhbayar, N.Tuvjargal, G.Erdene-Ochir, J.Davaasambuu**
Laser Research Center, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, 14201, Ulaanbaatar,
Mongolia, e-mail: nominerdene@num.edu.mn

Abstract

The Kerr-lens mode-locking (KLM) is known as a suitable method for generation of femtosecond pulses and mode-locked Ti:sapphire laser is now widely used sources of stable, energetic femtosecond pulses. We will present the simulation of KLM in Ti:sapphire laser cavities with a folded-cavity four-mirror by applying the ABCD ray-tracing technique for a Gaussian beam. Simulations will be performed for an asymmetric resonator design. Based on the numerical analysis, we will find the optimum design parameters (slit position, gain cavity spacing, gain medium position) for KLM.

Keywords: Self-focusing, Kerr lensing, Misalignment sensitivity

1. Introduction

The Kerr-lens mode-locking (KLM) based on the lens-effect induced in suitable material by a Kerr nonlinearity is straight forward method to generate pulses as short as few femtosecond laser pulses [1]. When a beam propagates through a medium which a refractive index linearly varies with the intensity (Kerr nonlinearity), the well-known optical phenomenon that a self-focusing effect is observed [2]. The self-focusing effect of an intense pulses is successfully exploited in the mode-locking [3]. The optical Kerr effect is responsible for the intensity dependent refractive index change which causes the lensing in the gain medium. When a suitable aperture is located inside the cavity where the intense pulses beam profile is narrowed by the Kerr-lens effect, the continuous-wave (CW) radiation propagation losses are higher than the intense pulse propagation losses [4]. The combination of the Kerr-lens and aperture acts as a fast saturable absorber, then a fast passive gain modulation is obtained [5]. The intensity fluctuations in laser start-up are not intense enough to induces Kerr lensing [6,7], thus acousto-optic modulation, additive pulse mode-locking, impulsive starting i.e [8-17] are required before the KLM. The self-starting KLM is achieved by using a highly nonlinear Kerr medium in the folded cavity.

In this paper we simulate the influence of the Kerr lensing on the beam propagation in a folded-cavity four-mirror resonator by applying the ABCD ray-tracing technique for a Gaussian beam. With a split-step method that dividing the Ti:sapphire crystal to many thin lens-like slices [18] the intensity dependent Kerr-

lens effect of the Brewster-plate shaped active medium is described. We introduce the optimum design parameters and discuss the modifications of the beam spot size and radius of curvature in the nonlinear Kerr medium, where the refractive index increases with intensity.

2. Beam propagation in the resonator

The folded-cavity four-mirror resonator, shown in Fig.1 is used for Ti:sapphire lasers. Parameters l_{12} , l_{23} , l_{34} are lengths of the three arms and R_2 , R_3 are curvature radii of M_2 and M_3 mirrors. The beam propagation inside the cavity is expressed by the ABCD round-trip matrices. Due to the astigmatic effect the beam propagation behaviour is different in the tangential xz plane and in the sagittal yz plane [19]. The tangential and sagittal rays focus at different positions (astigmatism). This cavity astigmatism is compensated by the Brewster plate at a certain tilting angle. Without the Kerr lensing the Brewster plate behaves linearly, i.e. ($n_2=0$) [3]. In the case with Kerr lensing the intensity dependence of the refractive index is taken into account in the beam propagation through the gain medium. -ca

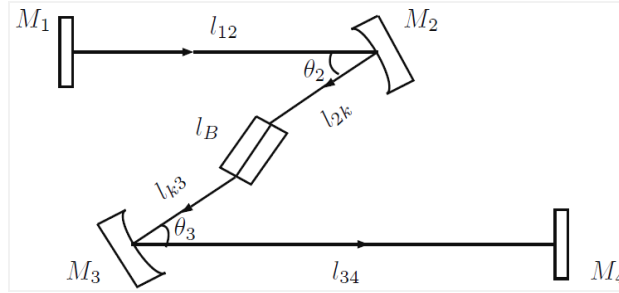


Fig.1 The folded-cavity four-mirror resonator with the Brewster-plate shaped active medium.

For one round trip through the resonator the total ABCD matrix which is the multiplication of all the matrices of the elements is given by

$$M_t = \begin{pmatrix} A_t & B_t \\ C_t & D_t \end{pmatrix} = \prod_i M_i = \prod_i \begin{pmatrix} A_i & B_i \\ C_i & D_i \end{pmatrix}$$

$$= M_1 M_{12} M_2 M_{2k} M_k M_{k3} M_3 M_{34} M_4 M_{34} M_3 M_{k3} M_k M_{2k} M_2 M_{12}$$

The optical elements in the resonator are listed in Table I. To be a stable resonator, a stability condition, $|A_t + D_t| \leq 2$ [20] is required which gives the allowed regions of mirror separation $l_{23} = l_{2k} + l_B + l_{k3}$ for stable laser operation. In this stability region the resonator misalignment sensitivity parameter is determined by $|l/C_t|$ where small value of $|l/C_t|$ implies lower sensitivity of the resonator [5].

Using the ABCD matrices one can calculate the fundamental Gaussian TEM_{00} mode of the cavity for CW operation inside the stability zones of the resonator. The Gaussian mode is represented by the complex beam parameter as

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda_L}{\pi w^2(z)} \quad (1)$$

where $R(z)$ and $w(z)$ are the wavefront curvature and the spot size at position z , λ_L is the wavelength. The beam diameter and spot size are related by $\Delta d = [2 \ln 2]^{1/2} w$. The beam parameter $q(z)$ for the propagation direction z from z_1 to z_2 is given by

$$q(z_2) = \frac{A_{12}q(z_1) + B_{12}}{C_{12}q(z_1) + D_{12}} \quad (2)$$

The incident beam has the same curvature as mirrors. In our resonator the input mirror M_1 at $z = 0$ is plane, with the radius $R_1(0) = \infty$. Then, the beam parameter for one round trip on this mirror is found as $q[0] = i\pi w^2(0) / \lambda_L = [A_t q(0) + B_t] / [C_t q(0) + D_t]$. Without the Kerr lensing the ABCD matrix components in the equation are constant, thus this quadratic equation can be solved for $q(0)$ and $w(0)$. Considering the Kerr-lens effect, the ABCD matrix components depend on the beam spot size w [3]. To start

the ray tracing in the resonator an arbitrary beam parameter is chosen and the calculation is repeated until the real part of the beam parameter $q_{m+1}(0)$ and $q_m(0)$ at the M_1 mirror equals to zero for one round trip.

$$q_{m+1}(0) = \frac{i\pi w_{m+1}^2(0)}{\lambda_L} = \frac{[A_i q_m(0) + B_i]}{[C_i q_m(0) + D_i]} \quad (3)$$

The intensity changes inside the Kerr lens medium is achieved by dividing the crystal to many thin lens-like slices ($l_B \rightarrow 0$) and the beam propagation through each slices is calculated by using the Kerr-lens ABCD matrices given in Table.I with a constant intensity I_{0L} . The solution depends on the crystal position [21].

Table I. ABCD matrices

Optical element	Matrix
Mirror	
Normal incidence	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -2/R & 1 \end{pmatrix} M_1, M_4$
Tilted, sagittal plane	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ (-2 \cos \vartheta)/R & 1 \end{pmatrix} M_2, M_3$
tangential plane	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -2/(R \cos \vartheta) & 1 \end{pmatrix} M_2, M_3$
Propagation in space	
	$\begin{pmatrix} 1 & l \\ 0 & 1 \end{pmatrix} M_{12}, M_{2k}, M_{k3}, M_{34}$
Plate	
Normal incidence	$\begin{pmatrix} 1 & l/n_L \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
Brewster tilted, sagittal plane	$\begin{pmatrix} 1 & l_B/n_L \\ 0 & 1 \end{pmatrix} M_k$
tangential plane	$\begin{pmatrix} 1 & l_B/n_L^3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} M_k$
Kerr-lens plate (tangential thickness l_B)	
Normal incidence	$\begin{pmatrix} \cos(\gamma l) & (l/\tilde{n}\gamma)\sin(\gamma l) \\ -\tilde{n}\gamma\sin(\gamma l) & \cos(\gamma l) \end{pmatrix}$
Tilted to Brewster angle Sagittal plane	
	$\begin{pmatrix} \cos(\gamma_s l_B) & (l/\tilde{n}_B \gamma_s)\sin(\gamma_s l_B) \\ -\tilde{n}_B \gamma_s \sin(\gamma_s l_B) & \cos(\gamma_s l_B) \end{pmatrix} M_k$
Tangential plane	
	$\begin{pmatrix} \cos(\gamma_t l_B) & (l/\tilde{n}_B \gamma_t n_L^2)\sin(\gamma_t l_B) \\ -\tilde{n}_B \gamma_t \sin(\gamma_t l_B) & \cos(\gamma_t l_B) \end{pmatrix} M_k$

Table II. Resonator parameters ($\lambda_L=800\text{nm}$) [24]

Parameter	Value
Mirror curvatures (mm)	
R_1	∞
R_2	50
R_3	50
R_4	∞
Mirror tilting angles (deg)	
θ_1	0
θ_2	15.22
θ_3	15.22
θ_4	0
Total resonator length (m)	
l_t	1.05
Mirror separators (cm)	
l_{12}	30
$l_{23}=l_{2k}+l_B+l_{3k}$	varied around 50
$l_{34} \quad l_t-l_{12}-l_{23}$	
Intracavity plate (Brewster-cut Ti:sapphire crystal)	
n_L	1.76
n_2	
$1.6 \times 10^{-22} m^2 V^{-2}$ [74]	
l_B	2 mm
l_{2k}	varied around $l_{23}/2$

Changing the position of the crystal along the beam affects the mode intensity in the crystal. The optical Kerr effect is a third-order nonlinear process in which the refractive index of the material is intensity dependent [22]. At sufficiently high intensity, the refractive index of the medium will be influenced to a readily observable extent by the field intensity. The Kerr medium is described by the intensity dependent refractive index n that is given [1] by

$$n = n_L + \frac{1}{2} n_2 E_{0L}^2 = n_L + \gamma_2 I_L = n_L + \frac{n_2}{n_L c_0 \epsilon_0} I_L \quad (4)$$

where n_2 and γ_2 are the nonlinear refractive index and nonlinear coefficient of medium. E_{0L}^2 is the electric field amplitude, $I_L = (n_L c_0 \varepsilon_0 / 2) E_{0L}^2$ is the light intensity c_0 being the light velocity in vacuum and ε_0 the electric permittivity of vacuum).

The Gaussian beam intensity is approximated by a Taylor expansion as

$$I_L = I_{0L} \exp[-2(r/w)^2] \approx I_{0L} [1 - 2(r/w)^2] \quad (5)$$

then, the (4) equation becomes parabolic [23].

$$\begin{aligned} n &= n_L + \frac{n_2 I_{0L}}{n_L c_0 \varepsilon_0} [1 - 2(r/w)^2] \\ &= (n_L + \frac{n_2 I_{0L}}{n_L c_0 \varepsilon_0}) (1 - \frac{2n_2 I_{0L}}{n_L c_0 \varepsilon_0 (n_L + \frac{n_2 I_{0L}}{n_L c_0 \varepsilon_0}) w^2} r^2) \\ &= \tilde{n} (1 - \frac{1}{2} \gamma^2 r^2) \end{aligned} \quad (6)$$

where $\tilde{n} = n_L + \frac{n_2 I_{0L}}{n_L c_0 \varepsilon_0}$ and $\gamma = (\frac{4n_2 I_{0L}}{n_L c_0 \varepsilon_0 \tilde{n}})^{1/2} \frac{1}{w} = (\frac{8n_2 P}{n_L c_0 \varepsilon_0 \tilde{n} \pi})^{1/2} \frac{1}{w^2}$

The laser power is $P = \pi w^2 I_{0L} / 2$. Since the Kerr lensing for the Brewster plate in the sagittal and tangential plane is different, the w and I_{0L} in (6) equation are replaced by $w \rightarrow w_t = n_L w$, $w \rightarrow w_s = w$, and

$I_{0L} \rightarrow I_{0L} w^2 / (w_t w_s) = I_{0L} / n_L$. The equations for the sagittal plane of a Brewster plate are given by $n_s = \tilde{n}_B (1 - \frac{1}{2} \gamma_s^2 r^2)$ where $\tilde{n}_B = n_L + \frac{n_2 I_{0L}}{n_L^2 c_0 \varepsilon_0}$ and $\gamma_s = (\frac{4n_2 I_{0L}}{n_L^2 c_0 \varepsilon_0 \tilde{n}_B})^{1/2} \frac{1}{w} = (\frac{8n_2 P}{n_L^2 c_0 \varepsilon_0 \tilde{n}_B \pi})^{1/2} \frac{1}{w^2}$ (7)

For the tangential plane of a Brewster plate the equation are written as

$$\begin{aligned} n_t &= \tilde{n}_B (1 - \frac{1}{2} \gamma_t^2 r^2) \\ \text{with } \gamma_t &= (\frac{4n_2 I_{0L}}{n_L^4 c_0 \varepsilon_0 \tilde{n}_B})^{1/2} \frac{1}{w} = (\frac{8n_2 P}{n_L^4 c_0 \varepsilon_0 \tilde{n}_B \pi})^{1/2} \frac{1}{w^2} \end{aligned} \quad (8)$$

The Kerr-lens ABCD matrices in the tangential and sagittal plane are given in Table I.

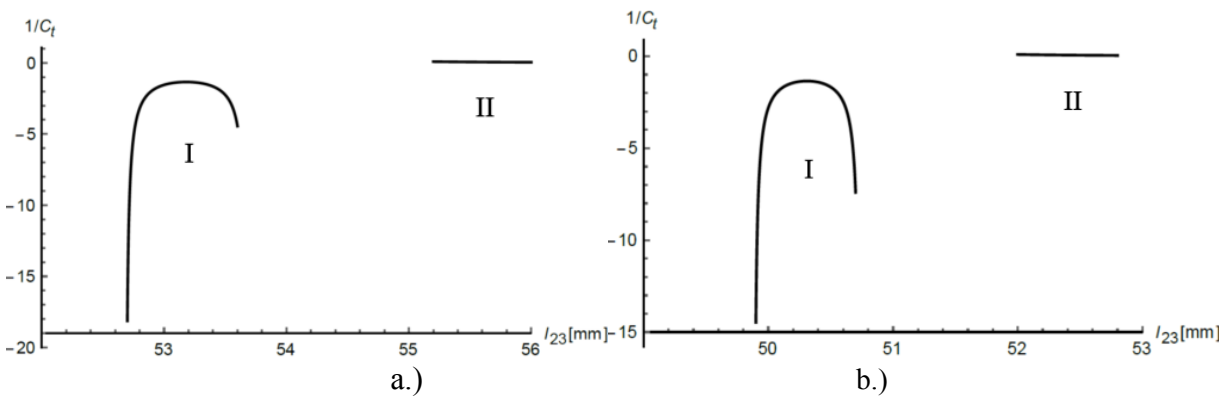


Fig.2 The misalignment sensitivity parameter of the folded-cavity four-mirror resonator without the Kerr lensing ($P=0$). a.) Sagittal plane, b.) tangential plane

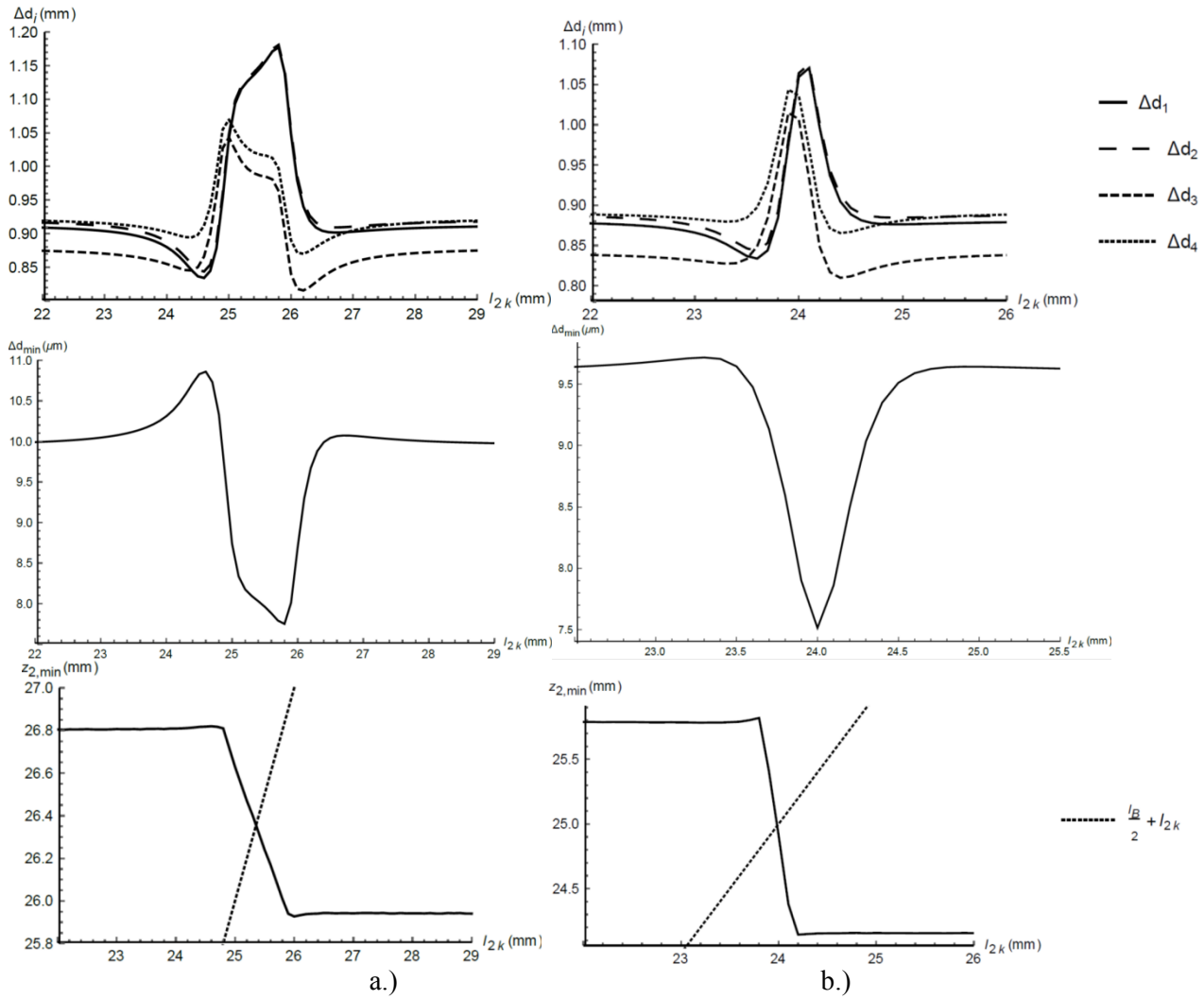


Fig.3 The influence of the Kerr lens position l_{2k} position on beam parameters. Laser power, $P = 2 \times 10^5 W$. Parameters listed in Table II are applied. a.) sagittal plane, b.) tangential plane.

3. Simulations

There are two stability regions observed in the tangential and sagittal plane of the four-mirror cavity with the astigmatism compensated. Due to the folded mirror separation l_{23} it is divided into two stability zones I and II as shown in the misalignment sensitivity parameter plot (Fig.2) without the Kerr lensing.

In the case with the Kerr lensing the parameter l_{23} is fixed and the Kerr lens position l_{2k} only in the folded cavity is varied. In Fig.3 the beam parameters modifications caused by the Kerr lensing are compared in the tangential and sagittal plane, respectively. The applied resonator parameters are listed in Table II. The plots, shown in Fig.3 corresponds to the beam diameters at the mirrors, the minimum beam diameters in the gain cavity and the position of the beam waist $Z_{2,min}$ measured from the mirror M_2 against the Kerr lens position l_{2k} . The laser power inside the resonator is set to $P = 2 \times 10^5 W$.

From the beam waist position plots, one can see that by increasing the distance from the M_2 to the crystal (for $l_{2k} > z_{2,min}$), the beam waist exists outside of the crystal, then its position remains constant. It is same for $l_{2k} < z_{2,min} - l_B$ and it shows the lensing effect getting small. When the beam waist exists inside the crystal ($l_{2k} < z_{2,min} < l_{2k} + l_B$), its position decreases until the end of the crystal because of the increase of the beam intensity inside the crystal. Since the beam intensity is high at the face of the crystal, around $l_{2k} = z_{2,min} - l_B$ and $l_{2k} = z_{2,min}$ the Kerr-lens effect is largest.

The beam size is changed in the Brewster plate, causing beam narrowing at some mirrors and beam broadening at others as shown in the plots with the beam diameters d_{w_i} (Fig.3). An aperture setting in regions of beam narrowing leads to Kerr-lens mode locking.

4. Conclusion

We introduced the beam parameters modifications caused by the Kerr lensing in the four-mirror folded-cavity resonator. In the simulation the real parameters of a femtosecond Ti:sapphire laser are used. The

astigmatism due to the beam propagation in the sagittal and tangential plane of the folded-cavity is compensated.

The optimum resonator design parameters (slit positioning, gain cavity spacing, gain medium position) are obtained for maximum Kerr-lens mode-locking effect.

Acknowledgements

This work is supported by the fundamental research project No.2019/05, financed by the Mongolian Foundation for Science and Technology.

References

1. Orazio Svelto (2010) *Principles of Lasers*, New York, Springer
2. Vittorio Magni, Giulio Cerullo (1993) ABCD matrix analysis of propagation of gaussian beams through Kerr media, *Opt Comm* 96: 348-355
3. A. Penzkofer A, M. Wittmann (1996) Kerr lens effects in a folded-cavity four-mirror linear resonator, *Optical and Quantum Electronics* 28: 423-442
4. D.E Spence, P.N. Kean (1991) 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett* 16: 42
5. A. Malakzadeh, M. Javad Kamjoo, (2017) Simulation of Kerr lens modelocking behaviour in sagittal plane, *Laser Opt Photonics* 4:1
6. S. Chen, J. Wang(1991) Self-starting issues of passive self-focusing mode-locking. *Opt Lett* 16: 1689-1691
7. P. Curley, A. Ferguson (1991) Actively mode-locked Ti: sapphire laser producing transform-limited pulses of 150-fs duration, *Opt. Lett* 16: 1016-1018
8. D.E Spence, J Evans (1991) Regeneratively initiated selfmode-locked Ti: sapphire laser, *Opt Lett* 16: 1762-1764
9. N. Sarukura, Y. Ishida (1991) Generation of 50-fsec pulses from a pulse-compressed, CW, passively mode-locked Ti: sapphire laser, *Opt Lett* 16: 153-155
10. P. French, S Kelly (1989) Femtosecond pulse generation from a titanium-doped sapphire laser using nonlinear external cavity feedback, *Opt. Lett* 14: 686-688
11. P. French, D. Noske (1991) Characterization of a cw titanium-doped sapphire laser mode-locked with a linear external cavity, *Opt Comm* 83: 185-194
12. W. Pelouch, P. Powers, C. Tang (1992) Ti: sapphire-pumped, high-repetition-rate femtosecond optical parametric oscillator, *Opt Lett* 17: 1070-1072
13. Y.M. Liu , K.W. Sun, P. Prucnal (1992) Simple method to start and maintain self-mode-locking of a Ti: sapphire laser, *Opt Lett* 17: 1219-1221.
14. U. Emmerichs, H. Bakker, H. Kurz (1994) Generation of high-repetition rate femtosecond pulses tunable in the mid-infrared, *Opt Comm* 111: 497-501
15. C. Radzewicz, G.W. Pearson, J.S. Krasinski (1993) Use of ZnS as an additional highly nonlinear intracavity self-focusing element in a Ti: sapphire selfmodelocked laser, *Opt Comm* 102: 464-468
16. M.T. Asaki, C.P. Huang (1993) Generation of 11-fs pulses from a self-mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt Lett* 18: 977-979
17. J. Kafka, M. Watts, J Pieterse (1992) Picosecond and femtosecond pulse generation in a regeneratively mode-locked Ti: sapphire laser, *Optical and Quantum Electronics IEEE* 28: 2151-2162
18. R. L. Fork, E. Martinez, and J. P. Gordon (1984) Negative dispersion using pairs of prisms, *Opt. Lett.* 9: 150-152
19. Xinglong Wang, Guojiang Hu (1994) Numerical analysis of beam parameters and stability regions in a folded or ring cavity, *J. Opt. Soc. Am. A* 11: 8
20. H. Kogelnik, (1996) T. Li, *Appl. Opt.* 13: 1550
21. R. E. Sherri (1998) Analytic expressions for group-delay dispersion and cubic dispersion in arbitrary prism sequences, *J. Opt. Soc. Am. B* 15: 1224-1230
22. H. A. Haus, (2000) Mode-locking of lasers, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 6: 1173-1185.
23. B. Meier, A. Penzkofer (1989), *Appl. Phys. B* 49: 513
24. Ts. Baatarchuluun, Byeong Kwan Yang, (2007) A sub-10-fs Ti:sapphire oscillator with a simple four-mirror cavity, *J. Korean Phys. Soc Vol* 52, 4: 1043-104.

The Calculation Of The Electrical Conductivity Graphene Nanoribbons by DFT method

© **Andrey Nomoev**^{1,2a}, **Natalya Yumozhapova**^{2,b}

¹Institute of Physical Materials Science of SB of RAS, Sakhyanovoy 6, Ulan-Ude, Russia, 670047

²Buryat State University, Smolina 24a, Ulan-Ude, Russia, 670000

^anomoevav@mail.ru, ^bynat@mail.ru

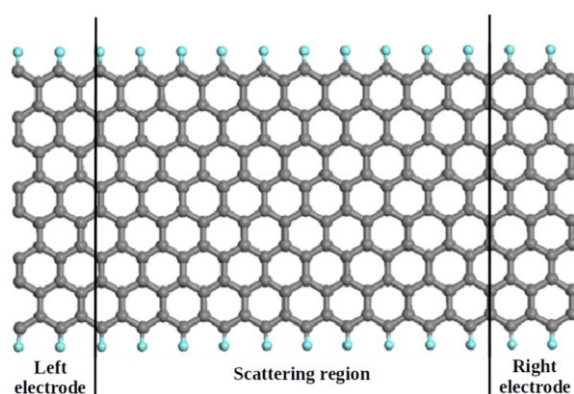
Keywords: *graphene nanoribbons, density functional theory (DFT) method, current–voltage characteristics*

Graphene nanoribbons (GNRs) are narrow strips of a one-atomic-layer thick two-dimensional material made of carbon atoms arranged in a honeycomb structure. Its fascinating electrical, optical, and mechanical properties ignited enormous interdisciplinary interest from the physics, chemistry, and materials science fields [1,2]. These nanomaterials boast potential solutions to downsizing of future electronics in both size and energy consumption, as well as opening the door to faster processing.

In this paper we have performed first principle quantum transport calculations have been performed for GNRs using TranSIESTA [3] which calculates transport properties using nonequilibrium Green's function approach.

The calculation of the electrical conductivity using the TranSiesta package consists of the following steps:

1. Obtaining for the equilibrium configuration of the simulated fragment.
2. Generation of data on the construction and properties of electrodes (TSHS files), which contain the information necessary for calculating the electric current arising in the electrode – ribbon – electrode system at a finite potential difference.
3. The calculation of the electrical conductivity, which begins with the usual procedure for calculating the density matrix using the Kohn – Shem scheme for periodic systems. This calculation is used as input to the self-consistency procedure in the Green function method.



The figure below represented the response current for an electrode temperature of 300 K. The low-bias current-voltage (I-V) characteristic of the device are linear (Fig.2). Because the main contribution to the conductivity of GNRs is made by electrons. In a defectless armchair GNRs electrons pass through the nanoribbon without scattering, which corresponds to the quantum ballistic mechanism of conductivity.

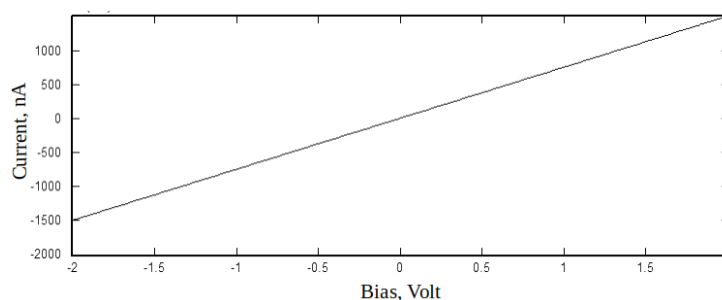


Figure 2. Current-voltage characteristics of the armchair GNR.

In this paper, we studied the electrical properties of graphene nanoribbon. we computed the current–voltage curve by method that come from the first principles methods.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation [project number 18-79-10143].

References:

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* 2007, 6, 183–191.
2. Novoselov, K. S.; Fal’ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A. Roadmap for graphene. *Nature* 2012, 490, 192–200.
3. Soler José M., Artacho Emilio, Gale Julian D., García Alberto, Junquera Javier, Ordejón Pablo and Sánchez-Portal Daniel The Siesta method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14. pp. 2745–2779.

Синтез бинарных наночастиц Cu-Au из газовой среды

© С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер, Е. А. Горошко

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан

e-mail sgafner@rambler.ru

Аннотация

В работе представлены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики синтеза бинарных нанокластеров Cu-Au методом конденсации из газовой среды. Для вычисления сил межатомного взаимодействия использовались модифицированные потенциалы TB-SMA с фиксированным радиусом обрезания. Начальной точкой процесса конденсации наночастиц из высокотемпературной газовой фазы была конфигурация, содержащая суммарно 91124 атомов Cu и Au, распределенных в простой кубической решетке с параметром решетки в $30 \cdot a_B$, где a_B – радиус Бора, с использованием периодических граничных условий. Для анализа процессов синтеза были выбраны разные химические композиции Cu_3Au , Cu-Au, $Cu_{90}Au_{10}$ и $Cu_{60}Au_{40}$, которые в процессе конденсации охлаждались жидким азотом.

Ключевые слова: *нанотехнологии, нанопорошки, компьютерное моделирование, сильная связь, наночастицы, медь, золото.*

Synthesis of Cu-Au binary nanoparticles from the gaseous phase

S.L. Gafner, Yu.Ya. Gafner, E. A. Goroshko

Katanov Khakass State University, Lenin Prospect 90, Abakan 655017 Russia

e-mail ygafner@khsu.ru

Abstract

The paper presents the results of computer simulation using the molecular dynamics method of synthesizing binary Cu-Au nanoclusters by condensation from a gaseous phase. To calculate the interatomic interaction forces, modified TB-SMA potentials with a fixed cutoff radius were used. The initial point of the process of condensation of nanoparticles from the gas phase was a configuration containing a total of 91,124 Cu and Au atoms distributed in a simple cubic lattice with a lattice parameter of $30 \cdot a_B$, where a_B is the Bohr radius using periodic boundary conditions. For the analysis, we selected the initial configurations of different chemical composition Cu_3Au , Cu-Au, $Cu_{90}Au_{10}$, $Cu_{60}Au_{40}$ which were cooled with liquid nitrogen in the condensation process.

Keywords: *nanotechnology, nanopowders, computer simulation, tight-binding, nanoparticles, copper, gold.*

1. Введение

Бинарный сплав Cu-Au известен уже давно, и его фактически можно отнести к металлургической классике, но и такая хорошо знакомая металловедом система сейчас исследуется достаточно активно, особенно в области наноразмеров. При этом в экспериментальных работах было четко показано, что частичное замещение золотом меди во многих случаях приводит к увеличению каталитической активности по сравнению с монометаллическими наночастицами Au или Cu. Помимо катализа огромный интерес вызывают наносплавы Cu-Au и в оптике, где легирование меди в наночастицы золота приводит к появлению сильных поверхностных плазмонных резонансов, с энергией и шириной линии резонанса зависящих от процентного содержания меди.

Несмотря на то, что во многих случаях уже стало возможным добиться необходимой химической композиции наносплава и средних размеров составляющих его наночастиц, процесс синтеза все же является дорогостоящим и трудоемким. Кроме химических методов синтеза возможно производство частиц наносплава Cu-Au и физическими способами, которые теоретически дают лучший контроль состава при изготовлении биметаллических наночастиц. Среди основных физических способов производства наночастиц Cu-Au можно отметить ионную имплантацию [1], термическое испарение в условиях сверхвысокого вакуума [2] и метод лазерного осаждения [3]. Один из таких методов и будет проанализирован в работе.

2. Компьютерная модель

За основу была выбрана установка, основанная на ускорителе электронов, находящаяся в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Концентрация мощности здесь может достигать 5 МВт на кв. см,

что позволяет проводить синтез в высокотемпературной “газовой” фазе. На основе имеющихся экспериментальных данных процессов была построена компьютерная модель конденсации наночастиц меди и золота. Имитационная система содержала суммарно 91124 атомов меди и золота, равномерно распределенных в пространстве. Моделирование конденсации атомов меди и золота из газовой фазы проводилось методом молекулярной динамики до конечной температуры $T_f = 77$ К (охлаждение жидким азотом).

В представляемой работе использовался многочастичный потенциал сильной связи Клери и Розато [4]. Для анализа происходящих процессов были выбраны четыре возможные химические композиции Cu_3Au , CuAu , $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$, $\text{Cu}_{60}\text{Au}_{40}$, две из которых имели стехиометрический состав, а две другие таким составом не обладали. Основной вопрос, на который мы хотели получить ответ, заключался в том, влияет ли начальный химический состав на количество и размер синтезированных бинарных наночастиц.

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе синтеза (время моделирования до $t = 4$ нс) из-за выделения энергии связи при объединении димеров, тримеров и более крупных молекулярных образований, резко увеличивается температура моделируемой области, что и дает возможность достаточно хорошо смешиваться атомам разных сортов. Но так как избыточная энергия непрерывно удаляется из области синтеза, далее становится возможным вторая стадия процесса конденсации (стадия нуклеации). При времени моделирования $t = 5$ нс температура хоть и достаточно высока ($T = 1580$ К), но формирование кластеров уже происходит очень активно, хотя все они находятся в жидком состоянии. При этом прослеживается четкая тенденция к росту максимального размера кластера с ростом процентного содержания атомов меди в исходном паре (рис. 1).

Причину, видимо, нужно искать в разной температуре плавления медных и золотых нанокластеров. Несмотря на то, что в объемном состоянии данные

температуры практически равны ($T_m = 1358$ К и $T_m = 1337$ К соответственно), проведенное нами компьютерное моделирование процессов плавления-кристаллизации нанокластеров Cu и Au показали, что при равном числе атомов температура плавления медных нанокластеров на 30-40% выше чем у кластеров

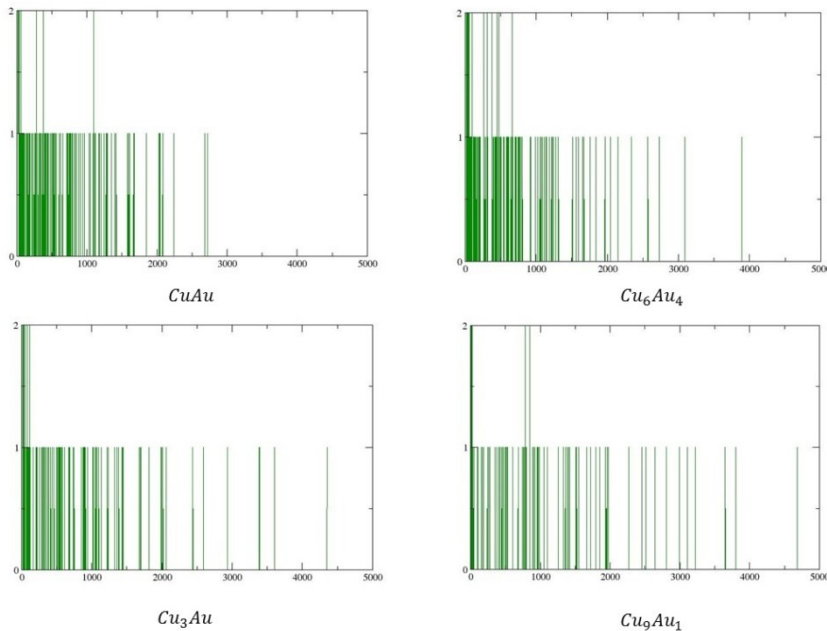


Рис. 1. Распределение синтезированных кластеров по размеру для разных химических композиций ($t = 5$ нс).

золота [5, 6]. Это характерно для относительно небольших частиц размером менее 10 нм.

Этот факт, по всей видимости, и является определяющим для формирования бинарных наночастиц Cu-Au при данной температуре. В таком состоянии кластеры

Cu-Au подобны капелькам сильно нагретой жидкости, из-за чего атомы ее составляющие обладают очень большой свободой движения. Если бы соединение кластеров между собой происходило в отсутствии поля тяготения Земли, то они бы легко объединились между собой, приняв сферическую форму для уменьшения поверхностной энергии. Но из-за его наличия принять сферическую форму не имея достаточно большой энергии связи между атомами, которая могла бы это поле как то компенсировать, практически невозможно. Поэтому таким жидким каплям при объединении проще вновь разъединиться на несколько частей для уменьшения поверхностной энергии, обратно пропорциональной квадрату радиуса наночастицы.

Энергия связи медных атомов при таких размерах наночастиц оказывается больше чем у атомов золота. Следовательно, чем больше медных атомов будет в бинарной наночастице Cu-Au, тем больше будет вероятность сохранения

соединившихся при хаотическом движении первичных кластеров в единой наночастице.

4. Заключение

При проведенном моделировании была найдена зависимость между числом образующихся кластеров и применяемыми начальными условиями, а именно различным процентным содержанием атомов золота в первичной газовой среде. Данный факт означает, что использование различной концентрации начального распределения атомов меди и золота в моделируемом пространстве можно, в принципе, контролировать процессы образования кластеров Cu-Au из газовой фазы с некоторым, заданным заранее химическим составом и размером.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 18-42-190001 и 19-48-190002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Formation of metal-alloy nanoclusters in silica by ion implantation and annealing in selected atmosphere / G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada and X. Zhang // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 166-167, 857-863 (2000).
2. Epitaxial growth of bimetallic Au-Cu nanoparticles on TiO₂(110) followed *in situ* by scanning tunneling microscopy and grazing-incidence x-ray diffraction. / A. Wilson, R. Bernard, A. Vlad, Y. Borensztein, A. Coati, B. Croset, Y. Garreau and G. Prévot // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 90, 075416 (2014).
3. Transmission electron microscopy and Monte Carlo simulations of ordering in Au-Cu clusters produced in a laser vaporization source / B. Pauwels, G. Van Tendeloo, E. Zhurkin, M. Hou, G. Verschoren, L. Theil Kuhn, W. Bouwen and P. Lievens // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 63, 165406 (2001).
4. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B, 48, 22-33 (1993).
5. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // ЖЭТФ, 135(5), 899-916 (2009).
6. Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации / Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер // ЖЭТФ, 143(2), 288-305 (2013).

© Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, Д. А. Башкова

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова,

655017, Россия, г. Абакан, ул. Ленина, 90.

e-mail: ygafner@khsu.ru

Аннотация

В представленной работе путем компьютерного моделирования методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи TB-SMA исследовались процессы структурообразования нанокластеров сплава серебра и меди при плавном охлаждении частиц из расплава до комнатной температуры с целью анализа возможности их применимости в качестве рабочего слоя ячеек памяти с изменением фазового состояния носителя. Для оценки влияния размерных эффектов исследовались кластеры Ag-Cu диаметрами от 2.0 до 8.0 нм, при этом содержание меди в сплаве варьировалось от 10 до 50 процентов. Также изучалось влияние интенсивности охлаждения на формирование субструктуры. Для этого использовались три значения темпа отвода тепловой энергии: $30 \cdot 10^{11}$, $12 \cdot 10^{11}$, $5 \cdot 10^{11}$ К/с.

Ключевые слова: нанокластеры, фазовые переходы, PCM память, серебро, медь, компьютерное моделирование, молекулярная динамика.

USE OF NANOPARTICLES OF Ag-Cu ALLOY AS MEMORY CELL

Yu. Ya. Gafner, S. L. Gafner, D. A. Bashkova

N.F. Katanov Khakas State University

655017, Russia, Abakan, Lenin str., 90.

e-mail: ygafner@khsu.ru

Abstract

In this work, computer simulation was performed using the molecular dynamics method with the modified tight-binding potential TB-SMA. The processes of structure formation of nanoclusters of an alloy of silver and copper with the gradual cooling of particles from the melt to room temperature were investigated and the possibility of their use as a working layer of the phase change memory cells was analyzed. To assess the size effects, clusters with diameters from 2.0 to 8.0 nm were investigated, with the copper content in the alloy varying from 10 to 50 percent. The effect of cooling intensity on substructure formation was also studied. For this, three values of heat removal rate were used: $30 \cdot 10^{11}$, $12 \cdot 10^{11}$, $5 \cdot 10^{11}$ K/s.

Keywords: nanoclusters, phase transitions, PCM memory, silver, copper, computer simulation, molecular dynamics.

Введение

В настоящее время на рынке энергонезависимой памяти наблюдается устойчивый рост, связанный с увеличением спроса на компактные устройства хранения данных. Лидирующие позиции в сегменте по-прежнему занимают флеш накопители. В настоящее время активно разрабатываются трехмерные структуры. Так корпорация *Samsung* еще в 2016 году приступила к массовому производству 3D NAND схем на основе 32-слойной архитектуры V-NAND с

применением вертикальных транзисторов. Следом корпорации *Toshiba*, *SanDisk*, *Micron*, *Intel* и *SK-Hynix* выпустили 3D NAND с использованием архитектуры FG (*Floating Gate*) и CTF (*Charge Trap Flash*) и числом слоев от 24 до 48. Самой плотной флеш памятью, на сегодняшний день, являются твердотельные накопители QLC 3D NAND с 64-слойной структурой, выпускаемые *Micron Technology* и *Intel*. Однако для дальнейшего развития трехмерных структур необходимо совершенствовать технологии стекирования. Кроме того, данные устройства обладают низким ресурсом перезаписи, что значительно ограничивает область их применения. Поэтому на фоне постоянного ужесточения требований к надежности, производительности и емкости устройств более перспективными выглядят альтернативные технологии.

Рассматривая основных кандидатов на роль универсальной памяти, специалисты выделяют память с изменением фазового состояния носителя (*Phase Charge Memory, PCM*). Данный тип накопителей имеет относительно высокие показатели надежности, скорости записи/чтения информации и обладает значительным потенциалом увеличения удельной емкости.

Элементарная РСМ ячейка представляет собой последовательное соединение управляющего транзистора и слоя фазоинверсного материала, зажатого между двумя электродами. Программирование осуществляется путем подачи импульса тока. Вариации его длительности и интенсивности позволяют реализовать переход активной области в аморфное или кристаллическое состояние, сопротивление которых отличается на несколько порядков.

В настоящее время в качестве рабочего слоя РСМ ячеек используются тройные сплавы на основе теллура ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , $\text{In}_x(\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30})_{1-x}$ и т.д.). Однако ряд существенных недостатков данных материалов, проявляющих себя в процессах эксплуатации и производства, задает вектор для исследования свойств не халькогенидных соединений, например, Ga-Sb-Ge [1], Al-Sb [2].

При поиске новых решений следует учитывать ряд требований, предъявляемых к материалу активной области. Необходимо наличие четкого

разграничения параметров системы, способствующих образованию стабильных кристаллических и аморфных структур, а также значительное отличие величины электрического сопротивления этих двух фаз. При этом, учитывая требования по увеличению удельной плотности записи информации, интерес для исследования смещается в область кластеров диаметрами до 10 нм.

Особый интерес для изучения представляют малые металлические нанокластеры, так как они демонстрируют относительно высокую вероятность получения частиц с требуемым распределением по размерам и имеют сравнительно низкую стоимость синтеза. В представленной работе объектами исследования выступают нанокластеры сплава серебра и меди.

1. Компьютерное моделирование

В работе проводилось компьютерное моделирование методом молекулярной динамики плавного охлаждения нанокластеров Ag-Cu диаметрами 2.0, 4.0, 6.0 и 8.0 нм из расплава ($T = 1500$ К) до комнатной температуры. При этом использовались модифицированный потенциал сильной вязи TB-SMA с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере, который несмотря на простую функциональную форму хорошо описывает большинство свойств широкого круга ГЦК и ГПУ металлов.

Начальные сферические нанокластеры были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки серебра и последующей замены части атомов Ag атомами Cu в определенных процентных соотношениях (от 10% до 50%). Далее полученные ансамбли (после прохождения обязательной процедуры термической релаксации) ступенчато нагревались до полного разрушения дальнего порядка в них, при этом частицы выдерживались на каждом шаге ($\Delta T = 100$ К) в течение 0.2 нс. Затем, с использованием термостата Андерсона, кластеры плавно охлаждались с некоторыми фиксированными скоростями, соответствующими времени охлаждения 0.4, 1.0, и 2.5 нс. При этом темп отвода тепловой энергии $\Delta T / \Delta t$ принимал значения соответственно $30 \cdot 10^{11}$, $12 \cdot 10^{11}$, $5 \cdot 10^{11}$ К/с.

Моделирование производилось с помощью компьютерной программы MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer (Universitat Duisburg, Germany).

2. Результаты и обсуждения

Экспериментально доказано, что в случае бинарных соединений свойства нанокластеров зависят от соотношения исходных веществ в сплаве. Причем, иногда даже незначительное добавление примеси способно оказать существенное влияние на характеристики частицы. Кроме того, в рамках данной работы, важным параметром является интенсивность охлаждения частиц из расплава.

Данные, полученные в ходе моделирования, показывают, что в нанокластерах Ag-Cu, содержание меди в которых составляет 20% и более, на характер формирования внутренней субструктуры не оказывают влияние ни размерные эффекты, ни темп отвода тепловой энергии. Все частицы рассматриваемого диапазона демонстрируют формирование исключительно аморфных структур.

В свою очередь, нанокластеры с содержанием меди в сплаве равным 10% при интенсивном и замедленном охлаждении демонстрируют различные результаты. Так в первом случае (при $\Delta T / \Delta t = 30 \cdot 10^{11}$ К/с) для всего размерного ряда частиц наблюдается формирование аморфной структуры. Во втором (при $\Delta T / \Delta t = 5 \cdot 10^{11}$ К/с) – с ростом диаметра кластера происходит стабилизация формирования кристаллических частиц, максимум появления которых наблюдается уже при 6.0 нм (при $d = 2.0$ нм – 40%, при $d = 4.0$ нм – 60%, при $d \geq 6.0$ нм – 100%). На рисунке 1 представлены характерные кристаллические конфигурации кластера Ag-Cu с содержанием меди в сплаве 10%, полученные при темпе отвода тепловой энергии $\Delta T / \Delta t = 5 \cdot 10^{11}$ К/с.

Можно предположить, что для кластеров с долей Cu 20% и более для стабилизации формирования кристаллической фазы необходимы менее интенсивные темпы охлаждения. Кроме того, для понимания природы процессов структурообразования, требуется более детальный анализ характера получаемых конфигураций.

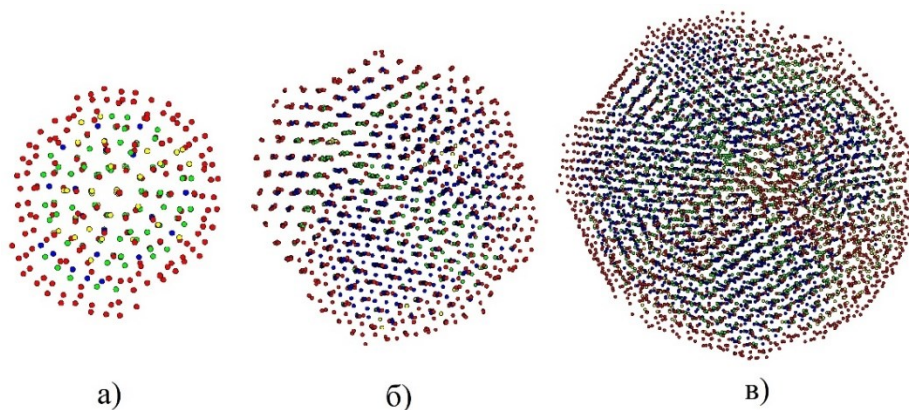


Рис. 1. Кристаллические структурные конфигурации нанокластера Ag-Cu с содержанием меди в сплаве 10% при темпе отвода тепловой энергии $\Delta T / \Delta t = 5 \cdot 10^{11}$ К/с и диаметрах: а) $d = 2.0$ нм; б) $d = 4.0$ нм; в) $d = 6.0$ нм.

3. Заключение

Исследование возможности использования нанокластеров сплава Ag-Cu в качестве активной области ячеек фазоинверсной памяти проводилось посредством компьютерного моделирования методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи TB-SMA процесса охлаждения из расплава частиц различного диаметра и химического состава при вариации темпов отвода тепловой энергии ($30 \cdot 10^{11}$, $12 \cdot 10^{11}$, $5 \cdot 10^{11}$ К/с). Из всего множества рассмотренных частиц необходимым требованием к РСМ материалу отвечают только кластеры с содержанием меди в сплаве не более 10% и диаметрами $d \geq 6.0$ нм. Для оценки пригодности сплавов с большей концентрацией меди требуется подробное изучение охлаждения при более низких значениях темпа отвода тепловой энергии и характера получаемых структур.

Представленная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, номера грантов 18-42-190001 и 19-48-190002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clima, S. Intrinsic Tailing of Resistive States Distributions in Amorphous HfOx and TaOx Based Resistive Random Access Memories / Clima, Y.Y. Chen, A. Fantini, L. Goux, R. Degraeve, B. Govoreanu, G. Pourtois, and M. Jurczak // IEEE Electron Device Letters. – 2015. – №36. – P. 769–771.
2. Xilin Zhou. Phase transition characteristics of Al-Sb phase change materials for phase change memory application / Xilin Zhou, Liangcai Wu, Zhitang Song, Feng Rao, Kun Ren et al. // Applied Physics Letters. – 2013. – №103.

Распознавание кластеров кристаллической структуры в резко охлажденной аморфной среде

© Е.И. Герман^{1,2}, Ш.Б. Цыдыпов¹

¹ - Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а. e-майл: shulun52@gmail.com

² – Геологический институт СО РАН, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а. e-майл: net-admin@list.ru

Аннотация

Проведена серия компьютерных экспериментов методом молекулярной динамики, имитирующих процессы охлаждения системы частиц аргона при различных скоростях охлаждения. В результате моделирования получены твердые фазы различной степени упорядоченности, выполнен сравнительный анализ структур с помощью расчета функций радиального распределения частиц и с помощью авторского алгоритма распознавания кластеров кристаллической структуры.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, молекулярная динамика, функции радиального распределения, охлаждение, кристаллизация, аморфизация.

RECOGNITION OF THE CRYSTAL STRUCTURE CLUSTERS IN SHARPLY COOLED AMORPHOUS MEDIUM

E.I. German^{1,2}, Sh.B. Tsydyпов¹,

¹ - Buryat State University, Smolina str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia, e-mail: shulun52@gmail.com

² - Geological Institute of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanovoy str., 6a, Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: net-admin@list.ru

Abstract

A series of computer experiments using the molecular dynamics method, imitating the processes of cooling the system of argon particles at different cooling rates, was carried out. As a result of modeling, solid phases of varying degrees of order were obtained, a comparative analysis of structures was performed using the calculation of the radial distribution functions of particles and using the author's algorithm for recognizing clusters of a crystal structure.

Keywords: computer modeling, molecular dynamics, radial distribution functions, cooling, crystallization, amorphization.

Аморфное твердое состояние является неравновесным. Термодинамически его можно охарактеризовать как состояние, которое в отличие от переохлажденной жидкости постепенно релаксирует к равновесному состоянию. Однако времена релаксации этого процесса могут быть очень большими, практически бесконечными.

Одним из подходов к развитию модели аморфных твердых тел и их расплавов, обладающей достаточной универсальностью, является подход, основанный на кластерной модели (см. например, [1, 2]). По данной модели аморфная система состоит из кластеров, окруженных рыхлоупакованной

матрицей. Кластер представляет собой локальный порядок структуры, внутри которого межатомные связи прочнее связей в межкластерной области.

С целью уточнения структурных особенностей аморфной системы системы нами были промоделированы методом молекулярной динамики процессы адиабатного охлаждения системы из 4631 частиц аргона из жидкого состояния (4 МПа, 90 К) до 40 К со скоростями охлаждения 10^8 , 10^9 , 10^{10} К/с.

На рис. 1а приведена конечная конфигурации частиц (для наглядности диаметры частиц уменьшены в 10 раз относительно линейных масштабов, диаметры частиц, распознанных в кластерах ГЦК структур уменьшены в 5 раз относительно линейных масштабов), полученная при скорости охлаждения 10^{10} К/с. К массиву координат полученной системы был применен алгоритм поиска кластеров гранецентрированной кубической решетки (ГЦК). Как видно из этого рисунка, в результате медленного охлаждения значительная часть частиц выстроилась в узлах кристаллической решетки, заметны группы частиц нераспознанных алгоритмом в следствие дефектов периода решетки и граничных условий куба моделирования. Функция радиального распределения частиц (РФР) этой системы (рис. 1б) также демонстрирует количественное отклонение от функции идеального ГЦК кристалла.

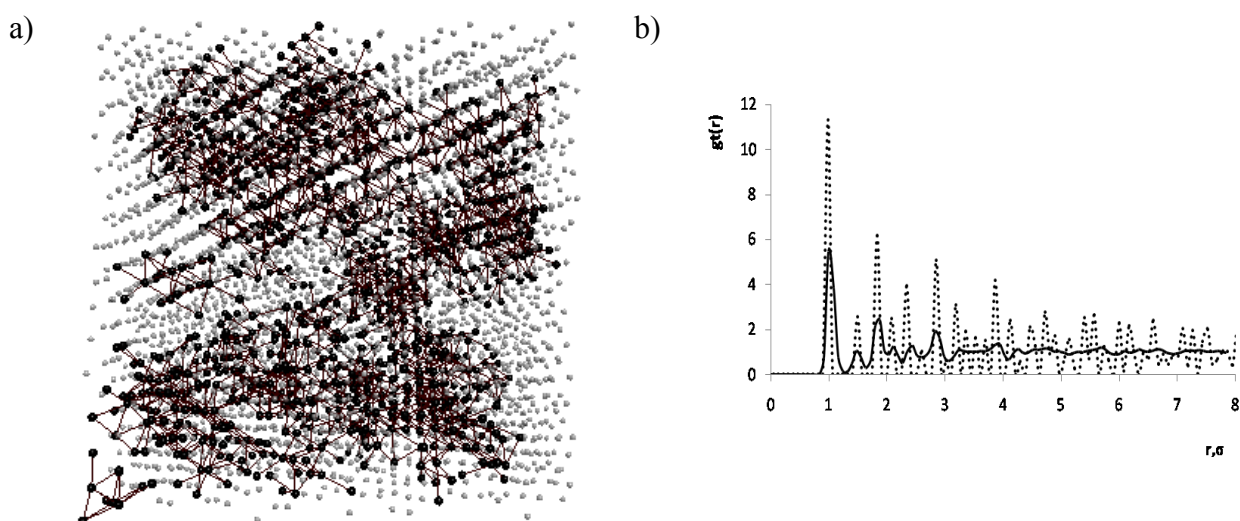


Рис. 1. Конфигурация частиц аргона (а) и радиальная функции системы (б), полученной в результате охлаждения со скоростью 10^8 К/с

В структуре системы (рис. 2а), полученной в результате охлаждения со скоростью 10^9 К/с обнаружено несколько кластеров зародышей ГЦК решетки. РФР этой системы (рис. 1b) демонстрирует ближний порядок, присущий структуре жидкости, заметно расщепление максимума в окрестностях второй координационной сферы.

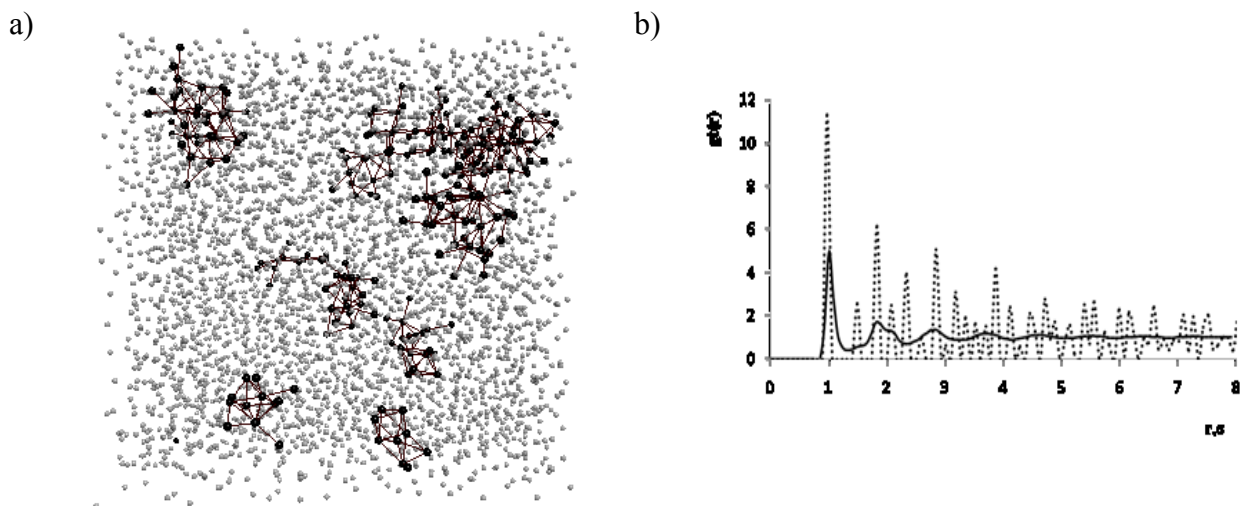


Рис. 2. Конфигурация частиц аргона (а) и радиальная функции системы (b), полученной в результате охлаждения со скоростью 10^9 К/с

Структура системы (рис. 3а), образованной в результате охлаждения со скоростью 10^{10} К/с практически неупорядоченная, алгоритмом обнаружены незначительные кластеры решетки, которые в общем случае представляют собой пятерки атомов, способных образовать грань куба ГЦК-ячейки. Функция радиального распределения частиц (рис. 3b) схожа с РФР жидкости, имеется незначительное расщепление максимума на расстоянии 2σ .

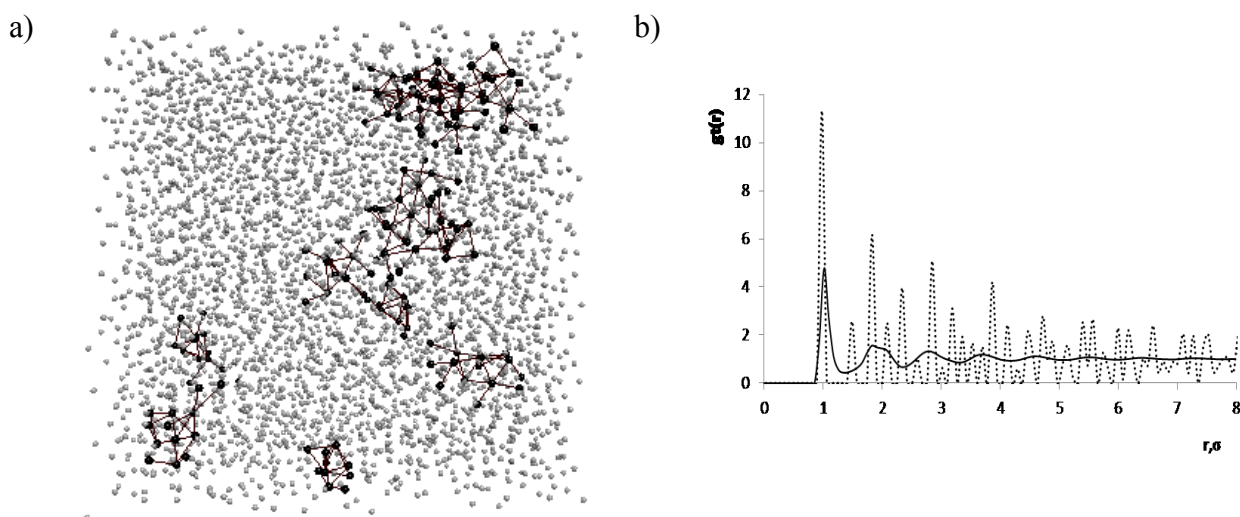


Рис. 3. Конфигурация частиц аргона (а) и радиальная функции системы (б), полученной в результате охлаждения со скоростью 10^{10} К/с

Таким образом, топологический анализ координатных массивов частиц систем, образованных в результате моделирования резкого охлаждения жидкости и сравнение функций радиального распределения, дают основание говорить о размывании вероятностного распределения атомов в пространстве второй координационной сферы как о свойстве структуры аморфного состояния. Такой признак аморфного состояния в области второго максимума функции распределения подтверждается экспериментами по нейтронному и рентгеновскому рассеянию [3, 4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-42-030002, Фонда содействия инновациям, договор 13269ГУ/2018.

Литература

1. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука. 1982. 259 с.
2. Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Козлов Г.В. О природе флуктуационных микропустот в стеклообразных веществах // Исследования в области молекулярной физики. // Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1994. С.68-72.
3. Саркисов Г.Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. 2002. Т.172, № 6. С. 647-669.
4. Мартынов Г.А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 328 с.
5. Герман Е.И. Программа моделирования молекулярных систем MDDX11. Св-во о гос. рег. программы для ЭВМ № 2016617783.

Numeric Modeling of Phononic Crystal with Time-Dependent Properties

© Anton Demin^{1,a}, Bair Damdinov^{2,3,b}, Yuri Baloshin^{4,c}

¹Buryat State University, Smolina 24a, Ulan-Ude, Russia, 670000

²Siberian Federal University, Svobodny 79, Krasnoyarsk, Russia, 660041

³Institute of Physical Materials Science of SB of RAS, Sakhyanovoy 6, Ulan-Ude, Russia, 670047

³ITMO University, Kadetskaya line 3b, Saint-Petersburg, Russia, 199034

^atonydomi@mail.ru, ^bdababa@mail.ru, ^cbaloshin@mail.ru

Abstract. The research is devoted to numeric modeling of phononic crystals with time-dependent properties of periodic structure. There are many works describing phononic crystal with a tunable bandgap. The mechanism of restructuring can have a different physical nature. In this turn, we developed model of phonon crystal with fast-changing properties, where frequency of changing and propagating wave have the same order. The influence of time-dependent characteristics on propagation of wave packets, waves with different initial phase is shown in this work. Parameters of the crystal cell are given by time-dependent; signal propagation has significant differences from the static case. It was shown that under certain conditions a phononic crystal acquires the properties of a phase filter.

Keywords: modeling, wave propagation, material properties, phononic crystal, structure

Introduction

A phononic crystal is an artificial crystal of a finite-size periodic array composed of elements with different acoustic impedance. It should have full band-gaps, or complete band-gaps, where any sound wave is not allowed to propagate into the crystal but is reflected completely by the crystal [1, 2]. Several classes of phononic crystals materials differing by the physical nature of the inclusions and the matrix have been studied. By the nature of the materials they are solid/solid, fluid/fluid, and mixed solid/fluid composite systems. In the considered case, solid/solid material only longitudinal modes are allowed. There are opportunities of shear waves in suspension and viscoelastic materials.

Materials with tunable components are interesting for us. Rebuilding is possible by controlling the electronics, which can change material properties both independently of the transmitted signal and with feedback dependent on the signal [3, 4]. Properties changing of the material by influence to the medium by an external field were also investigated, for example, in work [5]. A number of studies have investigated the change in the speed of sound in materials located in magnetic and electric fields. For magnetic liquids in a magnetic field, the change can reach 50%. In our model, the change in sound velocity occurs due to a 10% change in the bulk modulus, which corresponds to a change in the sound velocity by approximately 3% [6].

Method

For simulation, we used finite-difference time-domain (FDTD) method. The FDTD method has recently become popular for acoustics simulation. FDTD solves acoustical wave field in medium, by employing finite differential equations to approximate the derivatives of pressure and the particle velocity, both temporally and spatially. The use of the FDTD method allows solving problems with time-dependent parameters of the media [7].

Sound propagation in the fluid is described by two kinds of differential equations, Euler's equation and the equation of continuity. For the loss media case [8]:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial x} + \alpha_x u &= 0, \\ \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial y} + \alpha_y v &= 0, \\ \rho \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial z} + \alpha_z w &= 0, \\ \frac{\partial P_x}{\partial t} + K \frac{\partial u}{\partial x} + \rho \beta_x \rho P_x &= 0, \\ \frac{\partial P_y}{\partial t} + K \frac{\partial v}{\partial y} + \rho \beta_y \rho P_y &= 0, \\ \frac{\partial P_z}{\partial t} + K \frac{\partial w}{\partial z} + \rho \beta_z \rho P_z &= 0 \\ P &= P_x + P_y + P_z, \end{aligned}$$

where P_x, P_y, P_z - are components of pressure, u, v, w - are particle velocity in x,y,z direction, respectively, K, ρ - volume elastic ratio and density and α, β - the factors responsible for sound absorption. The discretization of similar system is described in detail in [9].

Results

The model shown in the figure 1 is an acoustical waveguide of variable cross section. As can be seen in the figure, a port on the left is a source of acoustic waves, and on the right, respectively, is a receiver. The ends are absorbent and implemented as perfect matched layers. Other part of waveguide wall is rigid and velocity is equal zero in this wall.

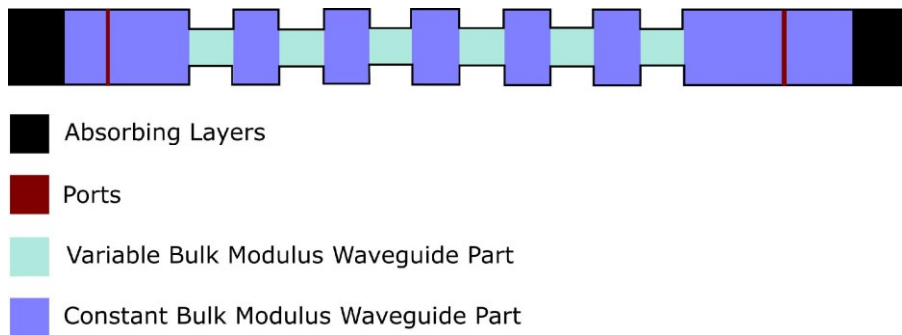


Fig. 1: General view of a numerical experiment

At the first stage, we calculated the dependence of pressure amplitude on frequency for the cases with a bulk modulus of $K = 2$ GPa and $K = 2,2$ GPa, with the same density 1000 kg/m^3 . The result of the calculation is shown in the figure. Different wave propagation is observed in the 22 kHz region.

We choose the frequency of 21750 Hz as the frequency at which the tuning is possible. Further the calculation was made for a crystal with time-dependent properties. Bulk modulus

changes with a frequency four times the frequency of the signal from 2 GPa to 2,2 GPa for indicated on figure 2 region.

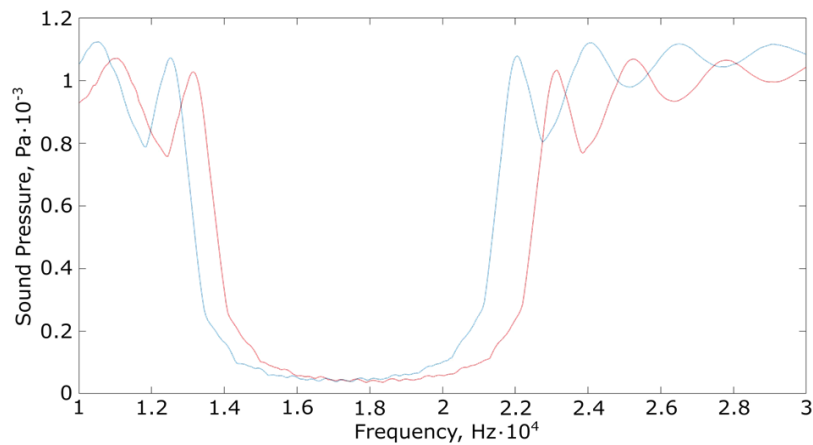


Fig. 2: Bandwidths for $K = 2,2$ (red) and $K = 2$ GPa (blue)

This variation leads to new properties of phononic crystal. Initial phase of signal have influence on signal transition. This dependence is shown in figure 3.

As you can see in figure 4 signal transition depends on phase. In this way the attenuation of acoustic wave with equal frequency but different phase can appear in time-dependent phonon crystal. This effect is provided by tuning of the properties at various period of signal transition causes changes in reflection coefficients on the elements of the crystal

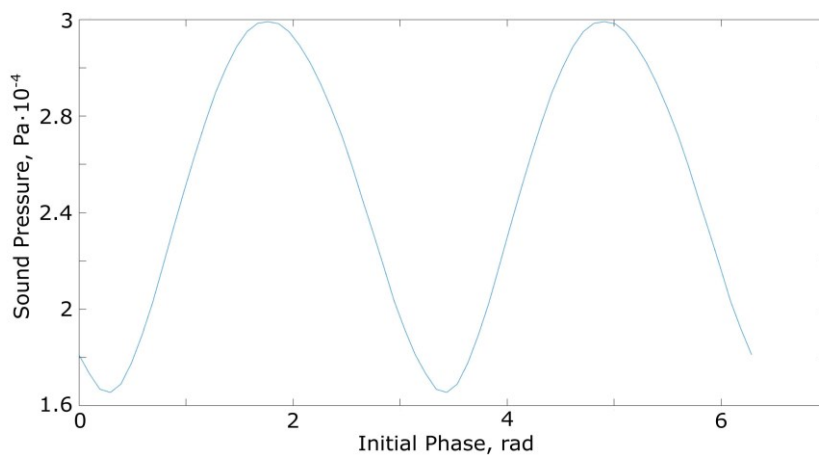


Fig. 3: Dependence of the pressure amplitude on the initial phase. Frequency of signal is 21750 Hz, frequency of modulation is 87 kHz

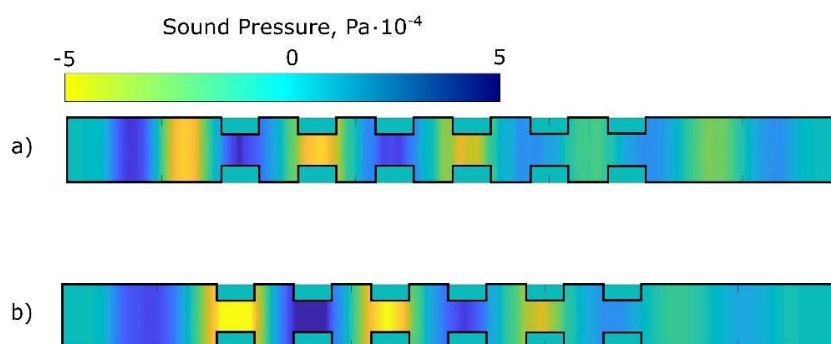


Fig. 4: Comparison of pressure distribution in different phase ϕ . a) $\phi = 1:25$ radians, b) $\phi = 0:25$ radians

Summary

In summary, we investigated the models of phononic crystal with time-dependent properties. In our numeric approach the changes of crystal properties occurs due to media properties variation. Supposed the turning mechanism may be changes of ferromagnetic liquid in magnetic field. It was shown that the modulation of media of a phononic crystal lead to dependence of signal amplitude on initial phase. It is possible to expand this model to 2-D and 3-D case.

Supported by RFBR grant №18-02-00523.

References

- [1] Sigalas M., Economou E.N. *Band structure of elastic waves in two dimensional systems*. Solid State Commun. 1993, 86(3), 141–143.
- [2] Kushwaha M.S., Halevi P, Djafari-Rouhani B. *Acoustic band structure of periodic elastic composites*. Phys. Rev. Lett. 1993, 71(13), 2022–2025.
- [3] W. Akl and A. Baz, *Analysis and experimental demonstration of an active acoustic metamaterial cell*. J. Appl. Phys. 2012, 111(4), 044505.
- [4] W. Akl and A. Baz, *Stability analysis of active acoustic metamaterial with programmable bulk modulus*. J. Smart Mater. Struct. 2011, 20(12), 125010.
- [5] X. Chen et al. *Active acoustic metamaterials with tunable effective mass density by gradient magnetic fields*. Appl. Phys. Letters. 2014, 105, 071913.
- [6] Chung D.Y., Isler W.E. *Ultrasonic velocity anisotropy in ferrofluids under the influence of a magnetic field*. J. Appl. Phys. 1978, 49(3), 1809–1811.
- [7] Wright D.W. and Cobbold R.S.C. *Acoustic wave transmission in time-varying phononic crystals*. Canadian Acoustics. 2008, 36(3). 44-45.
- [8] Berenger J.-P. *A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves*. J. Com-put. Phys. 1994, 114(2), 185–200.
- [9] Sakamoto S. *FDTD calculation of linear acoustic phenomena and its application to architectural acoustics and environmental noise prediction*. In: Akiyama I. (eds) Acoustical Imaging. 2008, V. 29. 459-466.

ASSEMBLING OF T-x-y DIAGRAMS 3D MODELS TO DECODE THE GENOME OF HETEROGENEOUS MATERIAL

© V.I. Lutsyk ^{1,2a}, V.P. Vorob'eva ¹, A.E. Zelenaya ¹, A.M. Zyryanov ¹, E.R. Nasrulin ¹,
S.Ya. Shodorova ², M.V. Lamueva ¹, V.D. Baldanov ¹, M.D. Parfenova ³

¹ Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Russia, Ulan-Ude, Sahyanova str., 6

² Banzarov Buryat State University, 670000, Russia, Ulan-Ude, Smolin str, 24a

³ Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Lenin av., 40

E-mail: ^a vluts@ipms.bsnet.ru

The assembly of 3D model of phase diagram (PD) is the final stage of its study by the methods of thermal and X-ray analysis, and the assessment of curvature of lines and surfaces with the thermodynamic parameters of components and new compounds. In the case of contradictory data, the different variants of PD are assembled. The PD computer model permits to compile the crystallization paths (schemes of equilibrium crystallization within the concentration fields of different dimension (point, line or fragment of the concentration plane), formed during orthogonal projection of all PD surfaces. This procedure is the main step in the decoding the genotype of a heterogeneous material [1-2]. The concentration fields with unique sets of micro-constituents are revealed as a result of calculation of the qualitative and quantitative composition of microstructure elements. In this case, a list of concentration fields with micro-constituents, which does not differ from the micro-constituents of neighboring fields of smaller (or the same) dimension is compiled. Analysis of different PD has been showed that the presence of immiscibility surface of two melts does not affect the micro-constituents set of the heterogeneous materials. In the case of application of the ultrafast cooling technology for the initial melt or its heterogeneous states at various stages of crystallization, the final set of formed microstructures can be significantly expanded.

The assembling of the computer models of PD was used in the follow projects: RFBR 98-03-32844 project "Design of the microstructures of multicomponent materials according to the equations of the boundaries of single-phase regions" (1998-2000), 01-03-32906 project "Genotype of heterogeneous material (boundary of concentration domains with the unique schemes of phase transformations and thermodynamically unstable fragments of phase fields in the multidimensional diagrams of the known and forecasted topological types)" (2001-2003), 05-08-17997 project "Working computer models for T-x-y phase diagrams for the heterogeneous materials engineering" (2005-2008), 14-08-00453 project "Design of phase diagrams 4D model of systems Fe-Ni-R-S (R=Cu, Co) on the basis of experimental results, required for optimization of pyrometallurgical technologies of copper, cobalt and nickel production"(2014-2016), 15-43-04304 project "Computer Models Reference Base "State Diagrams of Multicomponent Systems with Gold, Lead, Molybdenum, Tungsten, Zink" for the Search of the Technologies of Processing the Mineral Resources of Buryatia and Materials of Double-Purpose Obtaining"(2015-2017), 17-08-00875 project "Assembling of computer 4D models of T-x-y-z diagrams, forming the quinary Fe-Ni-Co-Cu-S system, for the modernization of technological processes of nickel, cobalt and copper production" (2017-2019).

This innovation is supporting by the biennale conferences (International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (Hungary, Miskolc-Lillafured) in the form of plenary lectures and the special Session "Phase Diagram as a Tool of Materials Science".

[http://ic-](http://ic-cmtp2.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=11&title=Phase20as20Tool20Materials%20Science)

[cmtp2.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=11&title=Phase20as20Tool20Materials%20Science](http://ic-cmtp2.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=11&title=Phase20as20Tool20Materials%20Science)),

[http://www.ic-](http://www.ic-cmtp3.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=61&title=SESSION%2013:%20%20%20Phase%20Diagram%20as%20a%20Tool%20of%20Materials%20Science)

[cmtp3.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=61&title=SESSION%2013:%20%20%20Phase%20Diagram%20as%20a%20Tool%20of%20Materials%20Science](http://www.ic-cmtp3.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=61&title=SESSION%2013:%20%20%20Phase%20Diagram%20as%20a%20Tool%20of%20Materials%20Science)),

<http://www.ic-cmtp4.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=13&title=Phase%20Diagram%20as%20a%20Tool%20of%20Materials%20Science>

<http://www.ic-cmtp5.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=19&title=Phase%20Diagram%20as%20a%20Tool%20of%20Materials%20Science>....

This innovation has been exhibited at the 63rd International Fair of Technics and Technical Achievements, Belgrade, Serbia, May 21-24, 2019, <http://gx-expo.ru/serbia/> (“Участники и проекты: ...Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук”).

The computer models for the PD of different ternary and quaternary systems have been elaborated since the 6th International Conference «Nanomaterials and Technologies», the 5th International Conference on Materials Science and the 2nd International Conference on Functional Materials (Ulan-Ude – Baikal lake) in 2016 [3-34].

These PD computer models are preparing for the distribution [35-36].

This work has been performed under the program of fundamental research SB RAS (project 0336-2019-0008) and was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research projects № 17-08-00875 a.

BIBLIOGRAPHY

1. Lutsyk V.I. Materials Genome and Nanotechnologies // Nanomaterials and Technologies: Proceed. 5th International Conference (Ulan-Ude, August, 27-29, 2014). Ulan-Ude: BSU Publ. Depart. 2014. P. 176-183.
2. Lutsyk V.I. "Materials Genome Initiative", "Materials Genome Project" & Materials Genotype // Nanomaterials and Technologies - VI: Proceed. 6th International Conference «Nanomaterials and Technologies», the 5th International Conference on Materials Science and the 2nd International Conference on Functional Materials. (Ulan-Ude – Baikal lake) 2016. P. 218-220.
3. Шодорова С.Я., Воробьева В.П. Трехмерные компьютерные модели Т-х-у диаграмм и их роль в создании новых материалов // Ibid. P. 220-230.
4. Насрулин Э.Р., Воробьева В.П., Луцык В.И. Расшифровка микроструктуры сплавов на основе 3D компьютерных моделей Т-х-у диаграмм // Ibid. P. С. 232-241.
5. Зеленая А.Э., Луцык В.И. Концентрационные поля и траектории фаз в системах CaO(MgO)-SiO₂-Al₂O₃ // Ibid. P. 241-245.
6. Зырянов А.М., Воробьева В.П., Луцык В.И., Зеленая А.Э. Построение 4D компьютерных моделей Т-х-у-з диаграмм металлических, оксидных, солевых систем // Ibid. P. 249-257.
7. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Topological Correction of Multicomponent Systems Polyhydration // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 123. 012037.
8. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Nasrulin E.R. 4D Space Models of Quaternary Systems for the Phase Diagrams Graphics Correction // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 123. 012036.
9. Lutsyk V., Zelenaya A., Zyryanov A., Nasrulin E. Computer Models of Phase Diagrams for Ceramic Systems. TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ // Épitóanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials. 2016. V. 68. No 2. P. 52-55.
10. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Correction of Sections of Ge-Au-{Ag, Sb, Sn} T-x-y diagrams // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016) Proceedings. Saint-Petersburg, Russia. Vol. II. P. 361-364.
11. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. 4D computer model of T-X-Y-Z diagram Na||MoO₄,WO₄,CrO₄,SO₄ // Ibid. P.364-367
12. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. 4D Computer Model of the Fe-Ni-Co-S T-x-y-z Diagram. Prediction of the Subsystem Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS Liquidus //Proceedings of 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry. Belgrade, Serbia, 26-30 September 2016. Vol. 2. P. 779-782.
13. Lutsyk V., Zelenaya A. Assembling of 3D models for T-x-y diagrams on the boundary of system LiF-PuF₃-KF-RbF // Ibid. P. 783-786.

14. Lutsyk V., Zelenaya A. Prototyping of T-x-y diagrams of systems $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{,SiO}_2)$ // *Ibid.* P. 786-790.
15. Lutsyk V., Zelenaya A., Parfenova M. Crystallization paths in ceramic systems with the materials for energy application // 2nd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications. Book of abstracts. Belgrade, Serbia, 29-30 September 2016. P. 5-6.
16. Lutsyk V., Vorob'eva V. 4D Phase Diagrams for the Molten Salts Reactor Materials // *Ibid.* P. 32-36.
17. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. Computer Models of Bounding T-x-y Diagrams for Ceramic System $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes ic-cmp4 (2nd International Symposium on Innovative Construction Materials is-icm2): Book of Abstracts. Miskolc, Hungary, 3-7 October 2016. P. 235.
18. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Parfenova M.D. 3D Computer Model of Ti-C-V T-x-y Diagram with Three-Phase Reaction Type Changing // International Conference on Competitive Materials and Technology Processes is-cmp4 (2nd International Symposium on Innovative Carbon and Carbon Based Materials ic-icbm2): Book of Abstracts. Miskolc, Hungary, 3-7 October 2016. P. 251.
19. Lutsyk V., Vorob'eva V. Spacial T-x-y diagrams Bi-Au-Ag(Sb), Bi-In-Sn, V-Zr-Cr // Proceedings of 48th International October Conference on Mining and Metallurgy. Bor, Serbia, 28 September – 1 October 2016. P. 7.
20. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Verification of Phase Diagrams by Three-Dimension Computer Models // *Modern Chemistry & Applications*. 2017. V. 5. No 2. 5:215.
21. Lutsyk V., Zelenaya A. Concentration Fields of the Ternary Systems and Trajectory of Phases in T-x-y Diagrams // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. V. 790. 012020.
22. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. 3D Computer Models of the T-x-y Diagrams, Forming the Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS Subsystem // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2017. V. 91. No 13. P. 2593-2599.
23. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. 3D Computer Models of the Ag-{In, Sb}-Sn T-x-y Diagrams // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2017). Lviv, Ukraine. Book of Abstracts. 2017. Mo-O5. P. 29.
24. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. 3D model of phase diagram for system $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and its application // *Ibid.* We-P9. P. 63.
25. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. Novel Tool of Materials Science: Assembling of T-x-y-z Phase Diagrams // Asian Advanced Materials Congress (ASAMC-2017). Proceedings and Abstracts Book. Linköping, Sweden: VBRI Press AB. 2017. Chapter 8. Structural and Computational Materials. P. 3.
26. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. 4D model of the Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS subsystem T-x-y-z diagram // Proceedings of 49th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, October 18 – 21. 2017. P. 436-439.
27. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. 3D Model of T-x-y Diagram $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2$ for Calculation of Crystallization Paths // *Journal Melts*. 2017. №5. P. 382-391.
28. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. 3D Computer Models of the Ag-Sb-Sn and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ T-x-y Diagrams // *Acta Physica Polonica A*. 2018. V. 133. No 4. P. 763-766.
29. Lutsyk V.I., A.E. Zelenaya. T-x-y Diagram of the $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System: Computer Model Assembly // *Russian Journal of Inorgan Chemistry*. 2018. V. 63. No 7. P. 966-973.
30. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. T-x-y Diagram of the $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System: Microstructure Design // *Russian Journal of Inorgan Chemistry*. 2018. V. 63. No 8. P. 1087-1091.
31. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Assembling of 3D Computer Models of T-x-y Diagrams on the Border of Fe-Ni-Cu(Co)-S Quaternary Systems // Proceedings of the 15th International Ferro-Alloys Congress Infacon XV (25-28 February 2018, Cape Town, South Africa). P. 41.
32. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. Influence of Nickel to the Copper-Sulphide Interaction: 3D Computer Model of the Ni-Cu-NiS-Cu₂S Subsystem T-x-y Diagram // Proceedings of the 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (24-28 September 2018, Belgrade, Serbia). V. 1. P. 67-70.
33. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. 3D Computer Model of the Ni-Cu-NiS-Cu₂S Subsystem T-x-y Diagram Above 575°C // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019. V. 93. No 13.
34. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. T-x-y-z Phase Diagrams Assembling: $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$, Fe-Ni-Co-Cu, Pb-Cd-Bi-Sn, Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS // *Advanced Materials Letters*. 2019. V. 10. No 1. P. 53-57
35. Certificate of electronic resource № 24084 (15.05.2019) PSI RAS. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Three-dimensional computer models of ternary systems phase diagrams with one miscibility gap. <http://ofernio.ru/portal/modules/news/> (Any word from the title in Russian

“Трёхмерные компьютерные модели фазовых диаграмм тройных систем с одним разрывом растворимости” should be used as a key-word to get the ADVERTISING-TECHNICAL DESCRIPTION)

36. Certificate of electronic resource № 24115 (14.06.2019) PSI RAS. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Space three-dimensional computer model of the Ni-Co-Cu system phase diagram. <http://ofernio.ru/portal/modules/news/> (title in Russian “Пространственная трёхмерная компьютерная модель фазовой диаграммы системы Ni-Co-Cu”).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Асеев А. Л., Латышев А. В., Двуреченский А. В. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ.....	4
Цогбадрах Н. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СОВРЕМЕННЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	7
Nomoev A., Syzrantsev V., Yumozhapova N., Khartaeva E., Torhov N. COMPOSITE NANOPARTICLES: APPLICATIONS, SYNTHESIS, CREATION MECHANISM, PROPERTIES.....	8
Ворожцов В. А., Столярова В. Л. ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ.....	12
Николаев А. И., Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. АНАЛОГИ ПРИРОДНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МИНЕРАЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ.....	17
Ярославцев А. Б. МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.....	23

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Колосов В. Н., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н., Прохорова Т. Ю. МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА.....	31
Yibole H., Guillou F., Sun-Liting, Haschuluu O., Ou Z. Q., Brück E., Tegus O. ROOM TEMPERATURE MAGNETIC ANISOTROPY OF TRANSITION METALS BASED COMPOUNDS WITH FE_2P -TYPE STRUCTURE.....	36
Насантогтох Сарантуяа, Шин цуй, Батсайхан Танхилсайхан, Жи Рин Ван. ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ПАЛЛАДИИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ.....	37
Tsogbadrakh N., Jargalan N., Nyamdelger Sh., Batgerel B. THEORETICAL INVESTIGATIONS OF THE ELECTRONIC STRUCTURE, MAGNETISM AND MAGNETOCRYSTALLINE ANISOTROPY OF $CUFeS_2$	42
Enkhator S., Batpurev M., Gerelmaa O., Munkhtsetseg S., Tuvjargal N., Erdene-Ochir G., Enkhator L., Galbadrakh R. $CaCO_3$ NANOPOWDER PRODUCTION BY COPRECIPITATION OF AEROSOLS OF PRECURSOR SOLUTIONS OF Na_2CO_3 AND $CaCl_2$	44
Хуснутдинов Р. М., Мокшин А. В. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ОБЪЕМНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $ZrCuAl$	45
Tuguldur B., Ragchaa Kh., Jamsranjav E. SYNTHESIS OF PLANT-MEDIATED SILVER NANOPARTICLES USING <i>RHODIOLA ROSEA L</i> ROOT EXTRACT.....	50
Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж., Базарова С. Б. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ В НАНОСТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ.....	54
Дембелова Т. С., Бадмаев Б. Б., Макарова Д. Н., Вершинина Е. Д. НЕЛИНЕЙНЫЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА НАНОСУСПЕНЗИЙ.....	59
Ветлужский А. Ю. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В ОПТИЧЕСКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ.....	65
Бумаа Б., Уянга Э., Сэвжидсүрэн Г., Алтанцог П. УЛУЧШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА ЛЕГИРОВАННОГО ПОЛИАНАЛИНОМ.....	70
Sarantuya L., Enkhjargal E., Tsogbadrakh N., Sevjidsuren G., Altantsog P. CARRIER AND TRANSITION METAL ($M = CR, MN, FE$ AND NB) DOPING EFFECTS ON ELECTRONIC STRUCTURE IN $Li_4Ti_5O_{12}$ SPINEL.....	73
Каспарян С. О., Шадрин В. С. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ZrW_2O_8 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.....	79
Мокшин А. В., Галимзянов Б. Н. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В АМОРФООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ: УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СКЕЙЛИНГОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ.....	83
Милонов А. С., Дашеев Д. Э., Смирнягина Н. Н. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ВАНАДИЯ НА ШТАМПОВОЙ СТАЛИ ХВГ МОЩНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ В ВАКУУМЕ.....	88
Дашеев Д. Э., Смирнягина Н. Н., Милонов А. С. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО БОРИРОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ СТЗ.....	93
Макарова Д. Н., Дембелова Т. С., Бадмаев Б. Б., Вершинина Е. Д., Дамдинов Б. Б. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ СУСПЕНЗИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.....	98
Бадмаев Б. Б., Дембелова Т. С., Макарова Д. Н., Бальжинов С. А., Вершинина Е. Д. НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СДВИГОВЫЕ ВОЛНЫ В СУСПЕНЗИЯХ НАНОЧАСТИЦ.....	103

Симаков И.Г., Гулгенов Ч. Ж., Базарова С. Б. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ВРЕМЕНИ ЗАДЕРЖКИ РЭЛЕЕВСКИХ ВОЛН В СИСТЕМЕ «АДСОРБИРОВАННАЯ ВОДА – НИОБАТА ЛИТИЯ».....	109
Макогон А. И., Балабанов С. В., Сычев М. М. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ С ТОПОЛОГИЕЙ «ПРИМИТИВ ШВАРЦА»	114
Duurenbuyan Baatar, Taivansaikhan Purev, Erdenetogtokh Jamsranjav. DNA STRAND BREAKAGE INDUCED BY ALPHA PARTICLE FROM BORON NEUTRON CAPTURE REACTION.....	118
Тувжаргал Н., Энхцэцэг Л., Шагжжамба Д., Зузаан П. МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ PM_{2.5} ГОРОДА УЛААНБААТАР С ПОМОЩЬЮ SEM-EDS	119
Гырылов Е. И. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ И СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ	125
Абидуев П. Л., Дармаев Т. Г., Булдаев А. С. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛЯ В СОСТАВНЫХ ПЛАСТИНАХ.....	130
Ulziibat Lkhagvyabat, Battogtokh Jigjidsuren, Bolormaa Dalanbayar. FREQUENCY RESPONSE COMPENSATION ANALYSIS OF 65NM NMOS TRANSISTOR.....	135
Tserenjav E., Jigmeddorj V., Lygdenov B. D., Magvan U., Shavrai P., Omoontsoo G. STUDY ON PHYSICAL PROPERTIES OF DISPERSED SILICA	136
Vanchinkhuu J., Bayanjargal E., Erdenebat Ts., Gerelmaa O. РЕЗУЛЬТАТЫ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО ПРОДУКТАМ ГОРЕНИЯ УГЛЯ	142
Vanchinkhuu J., E.Bayanjargal, Erdenebat Ts., Gerelmaa O. RESULTS OF MORPHOLOGICAL ANALYSIS ON PRODUCTS FROM COAL COMBUSTION.....	143
Bayanjargal E., Vanchinkhuu J., Otgonbaatar M. XRD QUANTITATIVE ANALYSIS OF CARBON PRODUCT EMERGED BY UNDERWATER DC ARC-DISCHARGE METHOD	147
Chimedtsogzol N., Erkhembayar Ts. SOIL RADIOACTIVITY OF BAGANUR CITY IN MONGOLIA	152
Hui Yang, Yongjun Cao. BAND STRUCTURES OF TWO-DIMENSIONAL MAGNONIC CRYSTALS WITH ASYMMETRIC COMPLEX LATTICES.....	156
Huimin Zhang, Zhiqiang Ou, Fengqi Zhao. STRUCTURE AND MAGNETIC ANISOTROPY OF FE₂P-BASED FE-P-SITERNARYCOMPOUNDS	157
Dan Zhao, Zhiqiang Ou, Tegus O. MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF MN-FE-P-GA COMPOUNDS.....	158
Zhanquan Yao, Xiao Tian, Lijuan Zhao, Xuan Zhao, Rui Wang, Tegus O. EFFECTS OF ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURE AND MAGNETOSTRICTIVE PROPERTIES OF FE-GA-PR ALLOY	159
Nomoev S., Vasilevskii I., Vinichenko A. THE RESEARCH FOR APPROACHES TO INCREASE POWER OF THE COMPACT THZ EMITTERS BASED ON LOW-TEMPERATURE GALLIUM ARSENIDE HETEROSTRUCTURES	160
Darmaev T. G., Kalashnikov S. V., Nomoev A. V. CHLADNI METHOD OF DIVISION OF ULTRADISPERSIBLE POWDERS	169
Цыренов Д. Б.-Д., Семенов А. П., Смирнягина Н. Н., Семенова И. А. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ TIN-CU, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ВАКУУМЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ.....	174
Смирнягина Н.Н., Цыренов Б. О., Урханова Л. А., Лхасаранов С. А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМОДИФИКАТОРОВ.....	179
Мишин И. П., Найденкин Е. В., Раточка И. В., Лыкова О. Н., Манишева А. И. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПЕРЕХОДНОГО КЛАССА BT22.....	184
Сандитов Д. С., Дармаев М. В. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА.....	189
Машанов А. А., Мантатов В. В., Сандитов Д. С. ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И МОДЕЛЬ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ	195
Бадмаев С. С., Сангадиев С. Ш., Сандитов Д. С. ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ – СТЕКЛО И ЗАМОРОЖЕННАЯ ОБРАТИМАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	200
Мухаева Д. В., Карпенко Е. И., Ринчинов А. П. О ЗАЩИТНОЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ ВЫСОКОРЕСУРСНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДА ПЛАЗМОТРОНА.....	204

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Альмяшев В. И., Витоль С. А., Котова С. Ю., Крушинов Е. В., Хабенский В. Б., Гусаров В. В. СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ UO_2-SiO_2	207
Lian Hong, Xiaoyu Lv, Wenbing Meng, Jun Ning, Alata Hexig, Tegus O. O-IDTBR DOPED TERNARY BLEND POLYMER SOLAR CELL	212
Yong-Sheng Bao, Chaolumen Bai, ShuBi. NANO PALLADIUM CATALYZED SP^3 C-H ACTIVATION BY A TRANSIENT DIRECTING STRATEGY	213
Vamber, B. Ling Ling, H. Ailiya, N.Namur, R. Hexig Bayar. DIRECTED-DIFFERENTIATION INDUCTION OF NEURAL STEM CELLS TO GLIAL CELLS ON DIFFERENT BIO-NANOINTERAFECES	214
Толмачева В. В., Дмитриенко С.Г., Апяри В. В., Золотов Ю. А. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА	215
Попадьяна А. О., Кириллова С. А. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $CaO-ZrO_2-Fe_2O_3-Gd_2O_3$ И МАТЕРИАЛЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ	221
Иваненко В. И., Маслова М. В. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	226
Железнов В.В., Устинов А. Ю., Ткаченко И. А., Квач А.А., Кайдалова Т.А., Подгорбунский А. Б. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДОПИРОВАННЫЕ Mn: ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА.....	232
Синебрюхов С. Л., Егоркин В. С., Вялый И. Е., Гнеденков С. В. АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ.....	238
Шпилевский Э. М., Пенязьков О. Г., Филатова О. С., Замковец А. Д., Улам-Оргих Д., Тувшинтур П., Мунхцэцэг С., Отгонбатор М., Отгончимэг Т., Шилагарди Г. ПЛАЗМОННЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ РЕЗОНАНС ПОГЛОЩЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ.....	244
Северин А. В., Шаламова Е. С., Орлова М. А., Гопин А. В., Васильев А. Н. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ЕГО СОКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ ИЛИ СОРБЦИОННОМ СВЯЗЫВАНИИ С МЕДИЦИНСКИМИ РАДИОНУКЛИДАМИ.....	249
Фурлетов А.А., Апяри В. В., Гаршев А. В., Волков П. А., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НОВОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРЕУГОЛЬНЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ СЕРЕБРА	254
Кузнецова Д. Е., Досовицкий Г.А., Волков П. А., Карпюк П. В., Михлин А.Л., Досовицкий А. Е., Коржик М. В. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ YAG:Ce	259
Asuha S., Zhao S., Wu H. A LOW-TEMPERATURE CHEMICAL ROUTE TO ACTIVATION OF COAL-BEARING KAOLINITE.....	265
Hua Er, Jiaxin Liu, Shimeng Li, Xiaoping Ma, Yu Xu. PROPERTIES OF PROTIC IONIC LIQUIDS COMPRISING 2-ETHYL-N-HEXYLETHYLENEDIMINIUM CATION COUPLED WITH DL, D AND L-HEXANOYLALANINATE ANIONS	266
Арбузов А. Б., Дроздов В. А., Лавренов А. В. АКТИВИРОВАННЫЕ БИНАРНЫЕ СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ: СТРОЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	267
Ariunzaya Tsogoo, Erdene-Ochir Ganbold, Rentsenmyadag Dashzeveg, Philippe Daniel, Alain Gibaud, Ninjbadgar Tsedev. PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TRANSITION METAL DOPED ZNO NANOPARTICLES	273
Шаламова Е. С., Северин А. В., Сиротин М. А. МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НАНОГИДРОКСИАПАТИТА С ИОНАМИ СВИНЦА – ОСНОВЫ ПЕРСПЕКТИВНОГО РАДИОФАРМПРЕПАРАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОРОТКОЖИВУЩЕГО РАДИОНУКЛИДА ^{211}Pb	275
Охлопкова Л. Б., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. НАПРАВЛЕННАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ.....	280
Гнеденков С. В., Машгаляр Д. В., Надараиа К. В., Имшинецкий И. М., Синебрюхов С. Л. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ	285

Ларина Т. В. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УФ-ВИД СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИРОДЫ СТАБИЛИЗАЦИИ D ЭЛЕМЕНТОВ В Al_2O_3	
Уракаев Ф. Х., Хан Н. В., Шалабаев Ж. С., Джарлыкасимова Д. Н., Буркитбаев М. М. ПРИГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $S-AG_2S-AG-AGX$, $X = CL, BR, I$	291
Долгова В. К., Гопин А. В., Николаев А. Л., Северин А. В., Орлова М. А. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА	296
Маслова М. В., Герасимова Л. Г., Иваненко В. И., Белова Е. В. СИНТЕЗ МЕЗОПРОРИСТЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА	301
Горбунова М.В., Апяри В. В., Гуторова С.В., Гаршев А. В., Волков П. А., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. НАНОСТЕРЖНИ ЗОЛОТА И ИХ НАНОКОМПОЗИТЫ КАК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ	306
Леонтьев Л. И., Лисин В. Л., Костылев В. А., Петрова С. А. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	312
Счастливец В. М. РАЗРАБОТКА ТЕКСТУРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТ-ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО НАНЕСЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	318
Карсакова Ю. В., Тихомирова Т. И. ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ	319
Железнов В. В., Устинов А. Ю., Герасименко А. В., Курявый В. Г., Сушков Ю. В. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МИКРОТРУБКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДОПИРОВАННЫЕ ИТТРИЕМ	323
Мелехин А.О., Исаченко А. И., Апяри В. В., Волков П. А., Дмитриенко С. Г. ВЛИЯНИЕ АМИНОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА ЗОЛОТА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА В ОСНОВЕ НОВОГО ПОДХОДА К ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ	328
Сокольницкая Т. А., Железнов В. В., Голиков А. П., Плахутина А. Е. МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВА УРАНИЛ-ИОНОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ КОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ АНАТАЗА	333
Ларина Т. В., Почтарь А. А., Костюков А. С., Павлова С. Н., Федорова Ю. Е., Садыков В. А. ВЛИЯНИЕ СИЛЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ КАТИОНОВ Ni^{2+} В МЕЗОПОРИСТОМ Al_2O_3 , МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТИОНАМИ Mg^{2+}	339
Исаченко А.И., Апяри В.В., Мелехин А.О., Волков П.А., Гаршев А.В., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. ПЕНОПОЛИУРЕТАН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БОРОГИДРИДОМ НАТРИЯ, — НОВАЯ ФОРМА ШИРОКО ИЗВЕСТНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ	341
Храпова Е. К., Бачина А. К., Красилин А. А. ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ $CO(OH)_2-GEO_2-H_2O$ И $NI(OH)_2-GEO_2-H_2O$	346
Гопин А. В., Николаев А. Л., Долгова В. К., Фоминых А. Ю., Северин А. В. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРАХ И ГИДРОГЕЛЕВЫХ СРЕДАХ	350
Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЛЕГИРОВАННОЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ШИХТЫ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ	355
Гнеденков А. С., Синебрюхов С. Л., Машгалар Д. В., Вялый И. Е., Егоркин В. С., Гнеденков С. В. ЛОКАЛЬНЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	360
Кондранова А. М., Ложкомоев А. С., Казанцев С. О., Первиков А. В. СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА	364
Тэгшбаяр Н., Цоохуу Х., Болормаа О. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ	368
Badmaarag A., Scheffzük Ch., Sangaa D., Khishigdemberel I., Enkhtur L. APPLIED AND RESIDUAL STRAIN INVESTIGATION ON A QUARTZITE SAMPLE FROM THE ONGON-ULAAN MOUNTAIN USING NEUTRON TIME-OF-FLIGHT DIFFRACTION AT THE STRAIN/STRESS DIFFRACTOMETER EPSILON	372
Davaadulam G., Tamara M., Gerelsuren N. EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF EPIGALLOCATECHIN GALLATE <i>IN VITRO</i>	374
Ванчинхуу Ж., Баянжаргал Э., Тамара М., Дулгуун Ж. РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА САЖИ И ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЯ	379
Irekhbayar J., Enkhsaruul B., Jun-ichiro Hayashi. RESEARCH OF BINDERLESS BRIQUETTE	384

PREPARATION FROM MONGOLIAN LIGNITE AND CHARACTERIZATION OF COKE.....	
Мунхжаргал Ш., Энхтур С., Бат-Эрдэнэ Б., Мунхцэцэг С., Оюун Ж. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНОГО КАЛЬЦИТА И МАГНЕТИТА В УСЛОВИЯХ SCCO_2	387
Монхсайхан Г., Буянжаргал Р., Одонтуяа Б., Отгонбаяр Д., Наранчимэг Д., Сарантуяа Л., Тувжаргал Н. ОПТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОДНОГО И НЕСКОЛЬКИХ СЛОЕВ MOS_2 , MOSE_2 , WS_2 И WSE_2	393
Altan Bolag, Zhang Xiaoying, Wu Yun, Ning Jun, Altaa Hexig, Bao Tana, Ojiyed Tegus. DESIGN AND SYNTHESIS OF NOVEL SMALL MOLECULE DONOR MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN ORGANIC THIN FILM SOLAR CELLS.....	397
Feng-Qi Zhao, Xiao-Mei Dai. EFFECTS OF POLARON IN A WURTZITE $\text{AL}_y\text{GA}_{1-y}\text{N}/\text{AL}_x\text{GA}_{1-x}\text{N}$ PARABOLIC QUANTUM WELL UNDER THE HYDROSTATIC PRESSURE	398
Zhou Bingqing, Bu Xinxin, Ding Desong. Studies on preparation and microstructure of Si-rich silicon nitride thin films containing Si quantum dots.....	399
Zhou Bingqing, Sun jiaxin, Gu Xin, Weng Xiuzhang. EFFECTS OF RADIO-FREQUENCY POWER AND DEPOSITION PRESSURE ON STRUCTURES AND PROPERTIES OF SILICON-RICH SILICON NITRIDE THIN FILMS	401
DaWei Cheng, HongYan Zhang, XiaoJian Pan, Feng-Qi Zhao, LiHong Bao. THE EFFECT OF EU-DOPING ON OPICAL ABSORPTION PROPERTIES OF SMB6 NANOPARTICLES.....	402
Naren Gerile, Jinkang Zhang, Ying Zhang, Tana Bao, O. Tegus. STUDY LIQUID CRYSTAL PROPERTIES AND LIGHT ABSORPTION PROPERTIES OF THE LANTHANUM (III) COMPLEXES ..	403
Zhang Wunengerile, Wu Yun, Muschin Tegshi, Bao Agula. NITROGEN DOPED HIERARCHICAL POROUS CARBON MATERIAL FOR CO_2 CAPTURE.....	406
Tegus O., Siqin Bator, Zhang Rui, Te Ligong, Nun Degut, Qian Bai. MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF $\text{GD}_{1-x}\text{R}_x\text{TIGI}$ ($\text{R}=\text{ND}, \text{HO}$) ALLOYS	408
Yanchun Yang, Altan Bolag, ZiZhan Guan, Yongjun Cao, Tegus O. EFFECTS OF $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3\text{BR}$ ADDITIVE ON PROPERTIES OF $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBBR}_3$ PEROVSKITE THIN FILMS.....	409
Wei Li, O. Tegus, Siqin Bator, Dan Wu. STUDY ON MODIFIED HIGH VOLTAGE (5V) SPINEL LITHIUM MANGANATE USED FOR ENERGY STORAGE LITHIUM TITANATE BATTERIES.....	410
Jun Ning, Wenbin Meng, Bolag Altan, Alata Hexig, Naren Gerile, Tegus O. IMPROVEMENT IN THE PERFORMANCE OF INVERTED PLANER PEROVSKITE SOLAR CELLS VIA THE INTERFACE PASSIVATION	411
Da-HaiHu, Weilesi, Ke-FuChao, Li Xiang, Ma Yizhi, Tegus O. THE ATMOSPHERIC PRESSURE PREPARATION OF RED-EMITTING $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{TM}^{3+}$ PHOSPHOR AND THEIR PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES.....	412
Никова М.С., Вакалов Д.С., Тарала В.А., Чикулина И.С., Малявин Ф.Ф., Амбарцумов М.Г. РЕНГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $\text{YAG}:\text{YB}$ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ	413
Гирсова М. А., Антропова Т. В., Головина Г. Ф., Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н., Арсентьев М. Ю. СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОДИДАМИ СЕРЕБРА И ЭРБИЯ.....	420
Чикулина И. С., Кравцов А. А., Никова М. С., Малявин Ф.Ф., Лапин В. А., Кулешов Д. С. СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПРЕКУРСОРОВ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ $\text{YAG}:\text{YB}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА.....	424
Ефремов В. В., Палатников М. Н., Радюш Ю. В., Щербина О. Б. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NB}_y\text{TA}_{1-y}\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ.....	430
Земскова Л. А., <u>Войт А. В.</u>, Баринов Н. Н. ПОРИСТЫЕ ОКСИДЫ НИКЕЛЯ И ПЛЕНКИ ИЗ НИХ НА УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	435
Ложкомоев А. С., Казанцев С. О. НАНОСТРУКТУРНЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ИНФИЦИРОВАННЫХ РАН.....	440

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

Галимзянов Б. Н., Мокшин А. В. РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ ПО ДАННЫМ МОДЕЛИРОВАНИЯ	445
Наранчимэг Д., Хэнмэдэх Л., Монхсайхан Г., Сух О., Цогбадрах Н. РАСЧЕТ МНИМОГО ВРЕМЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСКРЕТНОГО ПЕРЕМЕННОГО ПОДХОДА С КУЛОНОВСКОЙ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ.....	449
Заякин О.В., Ренев Д.С., Жучков В. И., Лозовая Е. Ю. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ	455

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ SI-CR-NI-FE В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТОМ РАСПЛАВЕ.....	
Номин-Эрдэнэ Э., Унурбилэг Д., Мунхбаатар П., Баатарчулуун Ц., Хос-Очир Ц., Мунхбаяр Г., Тувжаргал Н., Эрдэнэ-Очир Г., Даваасамбуу Ж. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ИМПУЛЬСА В Ti:САПФИРОВОМ ЛАЗЕР	461
Номоев А., Yumozharova N. THE CALCULATION OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY GRAPHENE.....	467
Гафнер С. Л., Гафнер Ю. Я., Горошко Е. А. СИНТЕЗ БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦ CU-AU ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ.....	469
Гафнер Ю. Я., Гафнер С. Л., Башкова Д. А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА Ag-Cu В КАЧЕСТВЕ ЯЧЕЕК ПАМЯТИ	474
Герман Е. И., Цыдыпов Ш. Б. РАСПОЗНАВАНИЕ КЛАСТЕРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В РЕЗКО ОХЛАЖДЕННОЙ АМОРФНОЙ СРЕДЕ.....	479
Demin A., Damdinov B., Baloshin Yu. NUMERIC MODELING OF PHONONIC CRYSTAL WITH TIME-DEPENDENT PROPERTIES	483
Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Zyryanov A.M., Nasrulin E.R., Shodorova S. Ya., Lamueva M.V., Baldanov V. D., Parfenova M. D. ASSEMBLING OF T-x-y DIAGRAMS 3D MODELS TO DECODE THE GENOME OF HETEROGENEOUS MATERIAL	487

Научное издание

НАНОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ — VIII

Труды VIII Международной конференции «Наноматериалы и технологии»,
VIII Международной конференции по материаловедению
и V Международной конференции по функциональным материалам
(Улан-Удэ, 24–28 августа 2019 г.)

Свидетельство о государственной аккредитации
№ 2670 от 11 августа 2017 г.

Формат 60x84 1/8. Усл. печ. л. 57,66. Уч.-изд. л. 35,47.
Заказ 143. Цена свободная.

Издательство Бурятского госуниверситета
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: riobsu@gmail.com