

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVII**

**№ 13**

Москва  
2023

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

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

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVII,  
У78 № 13 (275). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 151 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

## «Всероссийская школа по наноматериалам и нанотехнологии»

|  |           |
|--|-----------|
| Загоскин П.С., Королёва М.Ю.<br><b>Взаимодействие водонефтяных эмульсий с пористой структурой сополимера стирола и дивинилбензола .....</b>  | <b>8</b>  |
| Загоскин П.С., Тюлягин П.Е., Королёва М.Ю.<br><b>Вытеснение воды из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола нефтью и водонефтяными эмульсиями .....</b>  | <b>10</b> |
| Королева Т.В., Степанова У.А., Курар Е.О., Мурадова А.Г.<br><b>Фотолюминесцентные свойства перовскитных нанокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, допированных ионами марганца.....</b>   | <b>13</b> |
| Абдурахмонов О.Э., Колдаров А.Р., Абдурахмонов Ш.Э.<br><b>Синтез пористых наноструктур оксида цинка .....</b>  | <b>16</b> |
| Букина А.В., Мурашова Н.М.<br><b>Обратные микроэмульсии лецитина для выщелачивания меди из гальванических шламов .....</b>   | <b>19</b> |
| Пермякова А.О., Коньков Ш.М., Сорокин П.В., Кулиева Л.Э., Королёва М.Ю.<br><b>Влияние концентрации дисперсной фазы на устойчивость обратных эмульсий со стиролом и дивинилбензолом .....</b>                                   | <b>22</b> |
| Кулиева Л.Э., Сорокин П.В., Фенин А.А., Королёва М.Ю.<br><b>Влияние способа полимеризации на структуру пористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий.....</b> | <b>25</b> |
| Гурулева Ю.И., Маринец Е.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю.<br><b>Агрегативная устойчивость наноразмерных липидных частиц с углеводородным маслом и стеариновой кислотой.....</b>   | <b>28</b> |
| Мищенко Е.В., Данилова Ю.А., Королёва М.Ю.<br><b>Влияние кислотности дисперсионной среды на размер и заряд наночастиц парафина ...</b>   | <b>31</b> |
| Зощик М.М., Мурашова Н.М.<br><b>Влияние хлорида натрия на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода .....</b>  | <b>34</b> |
| Караськов А.С., Широких А.Д., Королёва М.Ю.<br><b>Влияние состава дисперсий наноструктурированных липидных частиц с углеводородным маслом и парафином на их физико-химические свойства .....</b>                               | <b>37</b> |
| Маринец Е.А., Гурулева Ю.И., Широких А.Д., Королева М.Ю.<br><b>Влияние лиофилизации на дисперсность наноструктурированных липидных частиц ....</b>   | <b>40</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| Мишина Е.С., Ложечко Е.А., Мурашова Н.М.<br><b>Влияние температуры на кинетику химического полирования нержавеющей стали с помощью микроэмульсии, содержащей соляную кислоту .....</b>             | <b>43</b> |
| Хахимов К.Т., Степанова У.А., Аль-Майяхи Х., Мурадова А.Г.<br><b>Тонкоплёночные полимерные нанокompозиты, содержащие квантовые точки CdSe и CdSe@CdS@ZnS.....</b>                                  | <b>46</b> |
| Кесати Э.Э., Иванова Я.О., Королёва М.Ю.<br><b>Реологические свойства наноэмульсий с альгинатом натрия и κ-каррагинаном в дисперсионной среде.....</b>   | <b>49</b> |
| Давыдова А.Е., Королева Т.В., Степанова У.А., Мурадова А.Г.<br><b>Получение нанокompозиционных частиц состава CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> и исследование их свойств.....</b> | <b>52</b> |
| Моторная Ю.А., Мищенко Е.В., Королёва М.Ю.<br><b>Влияние концентрации ПАВ на размер твердых липидных наночастиц из природных восков .....</b>  | <b>55</b> |
| Сафронова М.А., Шулаев С.В., Мурашова Н.М.<br><b>Влияние условий получения на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода - наночастицы SiO<sub>2</sub> .....</b>            | <b>58</b> |
| Токарева Т.С., Мурашова Н.М.<br><b>Влияние наночастиц ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода .....</b>                             | <b>61</b> |
| Черякова Е.И., Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М.<br><b>Обратные микроэмульсии лецитина, содержащие олеиновую кислоту и кокосовое масло.....</b>  | <b>64</b> |
| Давыдов В.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.<br><b>Свойства материалов на основе РЗЭ, получаемых при межфазном синтезе.....</b>   | <b>67</b> |

## «Технология функциональных

### материалов для электроники, фотоники и оптики»

|   |           |
|---|-----------|
| Ахметшин Э.А., Борисова Е.С.<br><b>Кристаллосберегающая очистка декоративных коллекционных минералов методами химического травления .....</b>                             | <b>71</b> |
| Ахметшин Э.А., Бородкина А.А.<br><b>Влияние удельной нагрузки на последовательность обработки шлифованием на примере изготовления круглой бриллиантовой огранки .....</b> | <b>75</b> |
| Ахметшин Э.А., Климкин И.А.<br><b>Радиационное воздействие как метод модифицирования бледноокрашенных ювелирных корундов.....</b>   | <b>78</b> |

|   |            |
|---|------------|
| Ахметшин Э.А., Купчий К.И.<br><b>Влияние условий термообработки на изменение цветовых характеристик хромдиоксида .....</b>  | <b>81</b>  |
| Ахметшин Э.А., Рогачевская А.В.<br><b>Улучшение цвета несортного чароитита с применением органического красителя .....</b>  | <b>86</b>  |
| Ахметшин Э.А., Терехова А.Б.<br><b>Модифицирование цветовых свойств жадеита методом гидротермальной перекристаллизации .....</b>  | <b>90</b>  |
| Бакаева А.В., Бутенков Д.А., Петрова О.Б.<br><b>Исследование структуры оксохлоридных свинцово-боратных стёкол методом комбинационного рассеивания света.....</b>  | <b>94</b>  |
| Василенкова А.М., Бердиева Д.Э., Бутенков Д.А., Петрова О.Б.<br><b>Исследование химической стойкости новых оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол для фотоники .....</b>                                 | <b>98</b>  |
| Волкова Д.В., Трофимова А.А., Серкина К.С., Степанова И.В.<br><b>Структурные изменения стекол системы <math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}</math> .....</b>                         | <b>101</b> |
| Жегучева Ю.В., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.<br><b>Люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, легированных <math>\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}</math> .....</b>                          | <b>104</b> |
| Зыкова С.С., Серкина К.С., Рунина К.И., Петрова О.Б.<br><b>Спектрально-люминесцентные и физические свойства свинцовых борогерманатных стекол, легированных самарием и гадолинием .....</b>                  | <b>107</b> |
| Король А.В., Ефимочкина А.В., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.<br><b>Спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, легированных оксидом тулия .....</b>                            | <b>110</b> |
| Лопухин К.В., Балашов В.В., Козлова С.М., Канаев А.Ю., Ефимов А.А., Файков П.П.<br><b>Исследование свойств керамики <math>\text{LuAG:Cr}^{4+}</math> в зависимости от исходного сырья .....</b>             | <b>113</b> |
| Малафеев Е.А., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.<br><b>Синтез и люминесцентные свойства германозвлитина .....</b>   | <b>116</b> |
| Медведев А.С., Власенко В.А., Перваков К.С.<br><b>Исследование условий синтеза и роста топологически нетривиального материала <math>\text{SrSn}_2\text{As}_2</math> .....</b>                               | <b>118</b> |
| Обрубов А.С., Чистяков И.С., Серкина К.С., Степанова И.В.<br><b>Синтез кристаллической фазы германосилленита из шихты нестехиометрического состава .....</b>  | <b>121</b> |
| Петрова А.К., Королев Г.М., Тиагу Фелишберту, Файков П.П.<br><b>Влияние дисперсионной среды и режима ультразвуковой обработки на характеристики суспензий с многослойными углеродными нанотрубками.....</b> | <b>124</b> |

|  |            |
|--|------------|
| Рунина К.И., Попкова Л.В., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг<br><b>Исследование устойчивости люминесцентных органических, неорганических и гибридных материалов в условиях тропического климата .....</b> | <b>128</b> |
| Сластухина А.М., Богоявленова Е.А., Бутенков Д.А., Петрова О.Б.<br><b>Физические свойства оксохлоридных свинцово-силикатных стёкол.....</b>  | <b>131</b> |
| Стрекалов П.В., Андреева М.Ю., Рунина К.И., Петрова О.Б., Маякова М.Н.<br><b>Получение люминесцентных гибридных материалов на основе ZnF<sub>2</sub> с (8-оксихинолятом) лития жидкофазным методом.....</b>                    | <b>134</b> |
| Трофимова А.А., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.<br><b>Спектрально-люминесцентные характеристики висмутгерманатных стекол с добавлением оксидов рубидия и цезия .....</b>   | <b>138</b> |
| Чистяков И.С., Серкина К.С., Степанова И.В.<br><b>Получение кристаллической фазы Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> методом гетерофазного синтеза.....</b>   | <b>141</b> |
| Оганесян С.С., Серкина К.С., Степанова И.В.<br><b>Химическая устойчивость стекол на основе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> .....</b>   | <b>144</b> |
| Костиков В.А., Нефедов О.А., Довнарвич А.Д., Аветисов И.Х.<br><b>Анализ процесса массопереноса при выращивании кристаллов из расплава, активированного низкочастотными вибрациями .....</b>                                    | <b>147</b> |

**«Всероссийская школа по наноматериалам и  
нанотехнологии»**

УДК 544.35+539.21

Загоскин П.С., Королёва М.Ю.

**Взаимодействие водонефтяных эмульсий с пористой структурой сополимера стирола и дивинилбензола****Загоскин Павел Станиславович**, магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: [sulphurs@yandex.ru](mailto:sulphurs@yandex.ru)**Королёва Марина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

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

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

*Исследованы обратные водонефтяные эмульсии с долей дисперсной фазы 50 и 75 об.%. Скорость сорбции неэмульгированной нефти и водонефтяных эмульсий образцами высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола уменьшалась с увеличением доли водной фазы в эмульсии и составила  $0,85 \pm 0,10$ ,  $0,30 \pm 0,05$  и  $0,10 \pm 0,02$  кг/(м<sup>2</sup>·с) для неэмульгированной нефти и эмульсий с долей 50 и 75 об.% соответственно. Было показано, что в результате сорбции происходит расслаивание водонефтяных эмульсий на составляющие фазы.*

**Ключевые слова:** водонефтяная эмульсия, сорбция, разделение водонефтяной эмульсии, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола

**Interaction of water-in-crude oil emulsions with porous structure of poly(styrene-divinylbenzene)**

Zagoskin P.S., Koroleva M.Y.

Mendelev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*Water-in-crude oil emulsions with the aqueous phase fractions of 50 and 75 vol.% were investigated. The sorption rates of non-emulsified crude oil and water-in-crude oil emulsions with samples of highly porous poly(styrene-divinylbenzene) decreased with the increase in the aqueous phase fraction in emulsions and were equal to  $0.85 \pm 0.10$ ,  $0.30 \pm 0.05$  and  $0.10 \pm 0.02$  kg/(m<sup>2</sup>·s) for non-emulsified crude oil and emulsions with 50 and 75 vol.% of the aqueous phase respectively. As a result of sorption, the water-in-crude oil emulsions were broke down with the separation into the the aqueous and oil phases.*

**Keywords:** water-in-crude oil emulsion, sorption, water-in-crude oil emulsion separation, highly porous-poly(styrene-divinylbenzene)

В настоящее время актуальной является задача эффективного разделения водонефтяных эмульсий. Данные системы образуются не только при добыче и перекачке нефти, но и при аварийных разливах нефтепродуктов на поверхности водоемов [1]. Среди современных методов очистки водных объектов можно выделить сорбционный метод, позволяющий селективно поглощать нефтепродукты с поверхности воды [2]. В качестве сорбентов нефтепродуктов могут применяться высокопористые полимеры, например, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола в том числе и композиты с магнитными наночастицами на его основе [3, 4].

В данной работе было проведено исследование сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, а также рассмотрено взаимодействие устойчивых водонефтяных эмульсий с пористой структурой полимера. Предметом исследования выступали водонефтяные эмульсии с долей водной фазы 50 и 75 об.%. Данные обратные эмульсии получали методом диспергирования нефти (Танеко, Россия) и бидистиллированной воды в течение 5 мин. со скоростью 1200 об/мин при помощи верхнеприводной мешалки. Исследование эмульсий проводилось с помощью оптического микроскопа. Полученные изображения использовались для построения распределений капель дисперсной фазы по размерам.

Высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола были получены путём полимеризации

дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий.

На рис. 1 представлены изображения высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), демонстрирующие структуру, состоящую из пор и вторичных отверстий. Благодаря гидрофобной поверхности и пористой структуре, представляющей собой сеть взаимосвязанных открытых пор сорбируемая жидкость может проникать внутрь полимерной матрицы.

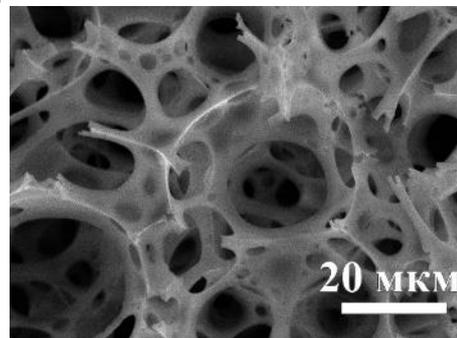


Рис. 1. СЭМ-изображение пористой структуры сополимера стирола и дивинилбензола.

Средний диаметр пор в сорбенте составлял  $23 \pm 0,5$  мкм, а диаметр вторичных отверстий был равен  $5,5 \pm 0,3$  мкм.

На рис. 2 представлены изображения водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 50 и 75 об.%, а также распределения капель по размерам.

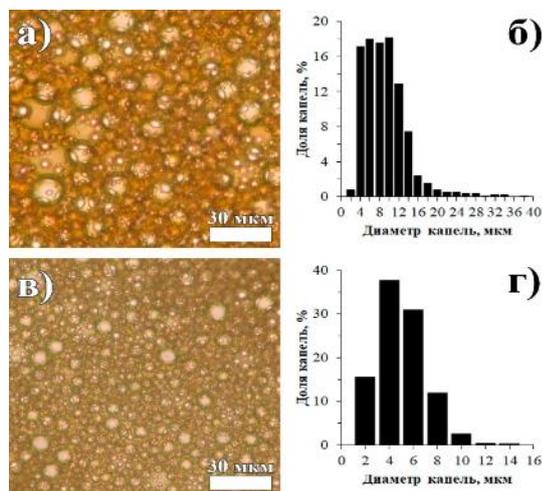


Рис. 2. Микрофотографии водонефтяных эмульсий после их получения и распределения капель по размерам. Доля водной фазы: 50 (а и б) и 75 об.% (в и г).

Средний диаметр капель дисперсной фазы составлял  $8,2 \pm 0,5$  мкм и  $4,0 \pm 0,5$  мкм в эмульсиях с долей водной фазы 50 и 75 об.% соответственно. Водонефтяные эмульсии с долей дисперсной фазы 75 об.% имели более узкие распределения капель по размерам по сравнению с эмульсиями с долей водной фазы 50 об.%. На рис. 3 представлены кривые сорбции водонефтяных эмульсий высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола.

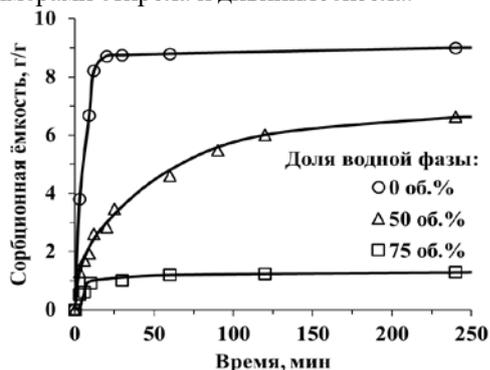


Рис. 3. Сорбция неэмульгированной нефти и водонефтяных эмульсий высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола.

На рис. 3 видно, что скорость сорбции уменьшалась по мере увеличения доли водной фазы в обратных водонефтяных эмульсиях, что связано с увеличением вязкости сорбируемых эмульсий. Скорости сорбции в начальный период времени составляли  $0,85 \pm 0,10$ ,  $0,30 \pm 0,05$  и  $0,10 \pm 0,02$  кг/(м<sup>2</sup>·с) для неэмульгированной нефти и водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 50 и 75 об.% соответственно.

После сорбции в течение 1 сут сорбированная жидкость извлекалась из полимерных материалов. На рис. 3 представлены фотографии водонефтяных эмульсий, извлеченных из высокопористых полимеров после сорбции в течение 1 сут, а также распределения капель дисперсной фазы по размерам.

На рис. 3 видно, что в эмульсиях, извлеченных из сорбентов, доля дисперсной водной фазы меньше и существенно больше средний диаметр водных капель. Особенно заметен этот эффект в эмульсиях с исходной долей водной фазы 75 об.%. В таблице 1 приведены величины среднего диаметра капель водной фазы

исходных водонефтяных эмульсий и извлеченных из пористых сорбентов после сорбции в течение 1 сут.

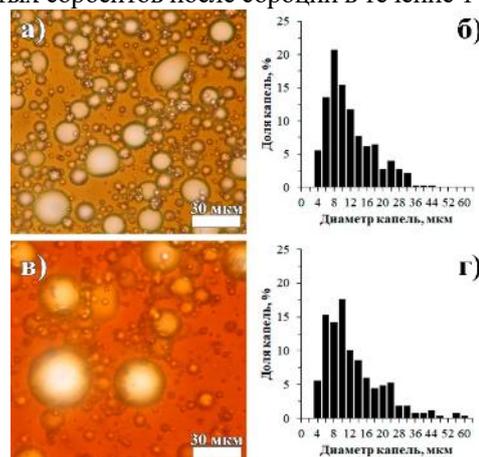


Рис. 3. Микрофотографии эмульсий, извлеченных из высокопористых сорбентов, и распределения капель по размерам. Доля водной фазы в исходных эмульсиях: 50 (а и б) и 75 об.% (в и г)

Таблица 1. Средний диаметр капель дисперсной фазы в эмульсиях

| Исходная доля водной фазы, об% | Средний диаметр капель, мкм |                |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------|
|                                | После получения             | После сорбции  |
| 50                             | $8,2 \pm 0,5$               | $11,2 \pm 0,5$ |
| 75                             | $4,0 \pm 0,5$               | $12,2 \pm 0,5$ |

В процессе сорбции происходило укрупнение капель водной фазы эмульсий. Так, в водонефтяных эмульсиях с исходной долей дисперсной фазы 75 об.% средний диаметр капель увеличился в 3 раза. Образование более крупных капель привело к нарушению стабильности эмульсий, и отслаиванию водной фазы. Так как поверхность пористых сорбентов была гидрофобной, то дальнейшая сорбция нефтяной эмульсии приводила к вытеснению отслоившейся водной фазы из сорбента. Сорбированная нефтяная эмульсия также частично расслаивалась внутри сорбента, а водная фаза вытеснялась. Это подтверждается уменьшением доли водной фазы в эмульсиях, извлеченных из сорбентов. Таким образом высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола могут быть использованы для разделения водонефтяных эмульсий на составляющие фазы.

#### Список литературы

1. Fingas M., Fieldhouse B. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions // Marine pollution bulletin. – 2003. – Vol. 47(9-12). – P. 369-396.
2. Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.K., Babusenko E.S., Yurtov E.V. Highly porous polymeric sponges for oil sorption // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29(2). – P. 176-177.
3. Широких С.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю. Влияние размера наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на сорбционные свойства пористого полимерного композита // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 9. – С. 153-155.
4. Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // Polymer Testing. – 2019. – Vol. 77 – 105931.

УДК 544.35+539.21

Загоскин П.С., Тюлягин П.Е., Королёва М.Ю.

## Вытеснение воды из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола нефтью и водонефтяными эмульсиями

**Загоскин Павел Станиславович**, магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: [sulphurs@yandex.ru](mailto:sulphurs@yandex.ru)

**Тюлягин Пётр Егорович**, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047 Москва, Миусская пл., д. 9

*Были исследованы обратные водонефтяные эмульсии с долей водной фазы 50 и 75 об.%, со средним диаметром капель дисперсной фазы  $7,8 \pm 0,5$  мкм и  $4,0 \pm 0,5$  мкм соответственно. Было показано, что полное вытеснение воды из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола со средним диаметром пор-пустот  $23,0 \pm 0,5$  мкм нефтью с вязкостью  $22 \text{ мм}^2/\text{с}$  происходило в течение 25 мин. При этом трансмиссионным маслом с вязкостью  $200 \text{ мм}^2/\text{с}$  и водонефтяной эмульсией с долей водной фазы 50 об.% полное вытеснение произошло в течение 3 ч. Для полного вытеснения воды эмульсией с долей водной фазы 75 об.% потребовалось около 6 ч.*

**Ключевые слова:** водонефтяная эмульсия, пористый полимер, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола

## WATER DISPLACEMENT FROM HIGHLY POROUS POLY(STYRENE-DIVINYLBENZENE) BY CRUDE OIL AND WATER IN CRUDE OIL EMULSIONS

Zagoskin P.S., Tyulyagin P.E., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*Water-in-crude oil emulsions with the aqueous phase fraction of 50 and 75 vol.% and the average diameters of water droplets of  $7.8 \pm 0.5$  and  $4.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$  respectively were investigated. The complete separation of the aqueous phase from a highly porous poly(styrene-divinylbenzene) with an average pore diameter of  $23.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$  by oil with a viscosity of  $22 \text{ mm}^2/\text{s}$  occurred within 25 min. A gear oil with a viscosity of  $200 \text{ mm}^2/\text{s}$  and a water-in-crude oil emulsion with a water phase fraction of 50 vol.% replaced completely the aqueous phase in polymer matrix within 3 h. The aqueous phase was replaced completely with a water-in-crude oil emulsion with 75 vol.% water phase during 6 h because high emulsion viscosity.*

**Keywords:** water-in-crude oil emulsion, porous polymer, highly porous poly(styrene-divinylbenzene)

Водонефтяные эмульсии образуются при добыче, транспортировке и перекачке нефти. Также во время аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на поверхности водоемов могут образовываться устойчивые и высоковязкие водонефтяные эмульсии, которые создают дополнительные проблемы при их сборе и переработке [1].

Среди современных методов очистки водоемов от нефтепродуктов можно выделить сорбционный метод. В качестве сорбентов могут выступать высокопористые полимерные материалы, которые обладают гидрофобной поверхностью, а также взаимосвязанной структурой открытых пор, что позволяет селективно поглощать нефтепродукты различной вязкости с поверхности воды [2, 3]. Несмотря на гидрофобную поверхность, высокопористые полимерные сорбенты с крупными порами быстрее поглощают воду в начальный период времени, по сравнению с нефтепродуктами [4].

Стоит отметить, что во время ликвидации аварийных разливов пористые материалы могут контактировать как с нефтепродуктами, так и с водой из-за чего происходит конкурентная сорбция воды и нефтепродуктов. Также высокопористый сорбционный материал может наноситься на участки с чистой водой для ограничения распространения нефтяного пятна по поверхности воды. Из-за этого в

реальных условиях может происходить сначала заполнение полимерного материала водой, затем взаимодействие заполненного водой сорбента с нефтью, водонефтяными эмульсиями или нефтепродуктами как на поверхности водоемов, так и в прибрежной зоне.

В данной работе было проведено исследование взаимодействия заполненного водой сорбента с нефтью, трансмиссионным маслом и водонефтяными эмульсиями с долей водной фазы 50 и 75 об.%. В качестве сорбента использовался высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола со средним диаметром пор-пустот  $23,0 \pm 0,5$  мкм, который был получен путем полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированной обратной эмульсии.

Водонефтяные эмульсии с долей водной фазы 50 и 75 об.% получали при диспергировании нефти (Танеко, Россия) и бидистиллированной воды в течение 5 мин. с помощью верхнеприводной мешалки IKA EUROSTAR power control-visc P1.

Для проведения флуоресцентного анализа нефти использовали микропланшетный фотометр Tecan Infinite M Plex. На неразбавленные образцы нефти воздействовали возбуждающим светом с длиной волны 488 нм. Далее с помощью фотометра регистрировали излучаемый флуоресцентный сигнал

в диапазоне от 500 до 800 нм с шагом 3 нм. На рис. 1 представлен спектр флуоресценции нефти.

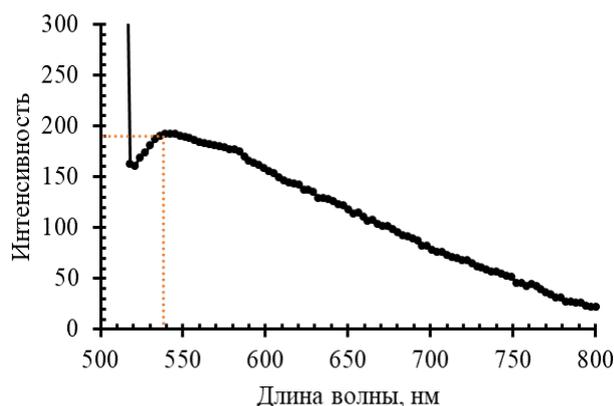


Рис. 1. Спектр флуоресценции нефти, при воздействии возбуждающего света с длиной волны 488 нм.

При исследовании образцов нефти использовался тип считывания флуоресцентного сигнала сверху, что позволило уменьшить фоновые шумы, тем не менее при регистрации испускаемого излучения в области 500 нм наблюдается превышение сигнала. На рис. 1 видно, что пик флуоресценции нефти соответствует 540 нм, при возбуждении светом с длиной волны 488 нм. Наличие интенсивного флуоресцентного свечения нефти позволило исследовать водонефтяные эмульсии методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии с использованием микроскопа Olympus FV3000.

На рис. 2 представлены микрофотографии водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 50 и 75 об.%. При исследовании водонефтяных эмульсий на образец воздействовали лазером с длиной волны 488 нм, использование которого позволило избежать перекрестных помех между поглощаемым светом на длине волны 488 нм и испускаемым излучением образца нефти в области 540 нм. Таким образом получали изображения флуоресцентного свечения нефти, при этом на фотографиях присутствуют нефлуоресцирующие области, которые соответствовали водной фазе водонефтяных эмульсий.

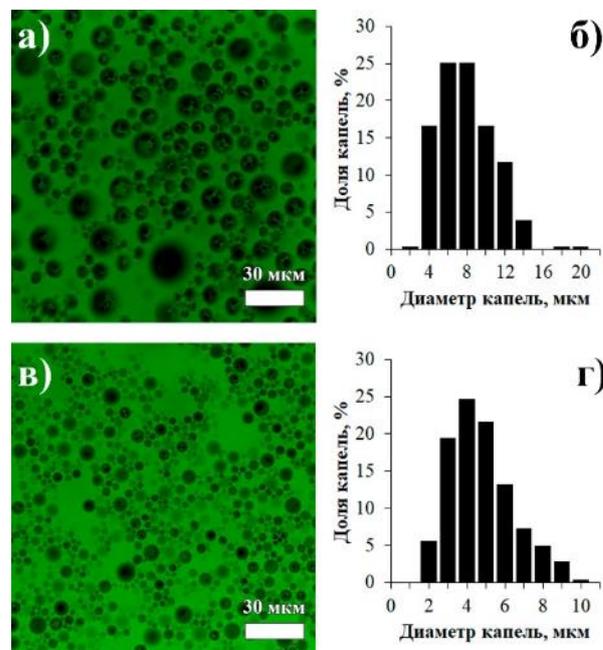


Рис. 2. Микрофотографии водонефтяных эмульсий после их получения и распределения капель по размерам. Доля водной фазы: 50 (а и б) и 75 об.%(в и г).

Водонефтяные эмульсии представляли собой эмульсии обратного типа вода-в-масле. По полученным фотографиям были определены распределения капель дисперсной фазы по размерам (рис. 2). Средний размер капель в водонефтяной эмульсии с долей водной фазы 50 об.% составлял  $7,8 \pm 0,5$  мкм (б), а с долей 75 об.% –  $4,0 \pm 0,5$  мкм (г).

Было проведено изучение взаимодействия высокопористых сорбентов, состоящих из сополимера стирола и дивинилбензола, с водой и нефтепродуктами. Образцы с размерами 1x1x1 см предварительно полностью заполняли водой и затем помещали в сорбируемую жидкость: нефть, трансмиссионное масло или водонефтяную эмульсию с долей водной фазы 50 или 75 об.%.

На рис. 3 представлены фотографии высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола после вытеснения воды сорбируемой жидкостью.

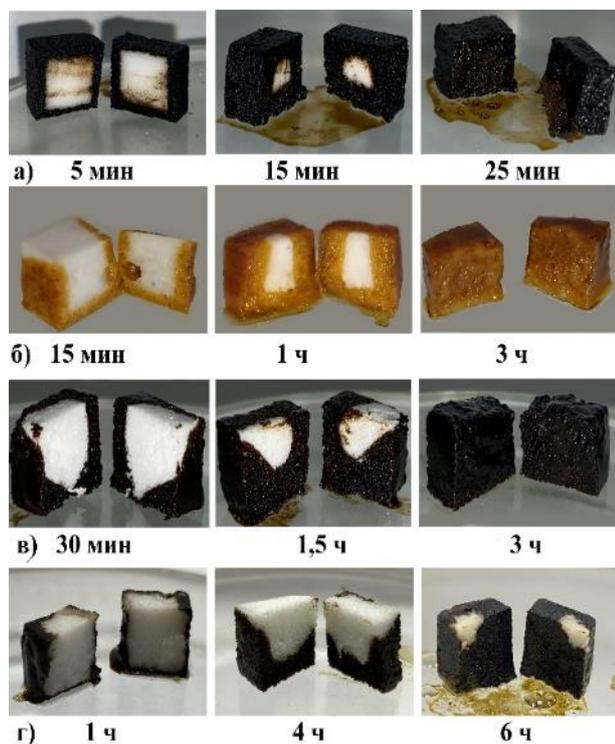


Рис. 3. Вытеснение воды из высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола нефтью (а), трансмиссионным маслом (б), водонефтяной эмульсией с долей водной фазы 50 (в) и 75 об.% (г)

На рис. 3 видно, что быстрее всего полное вытеснение воды из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола происходило нефтью с вязкостью  $22 \text{ мм}^2/\text{с}$  в течение 25 мин. Вытеснение воды трансмиссионным маслом с вязкостью  $200 \text{ мм}^2/\text{с}$  протекало медленнее, в течение 3 ч. Приблизительно в течение такого же интервала времени происходило вытеснение воды водонефтяной эмульсией с долей дисперсной фазы 50 об.%. Водонефтяная эмульсия с долей водной фазы 75 об.% представляла собой

высоковязкую пасту, поэтому вытеснение воды происходило более медленно, более чем за 6 ч. Таким образом было показано, что несмотря на полное заполнение водой высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с диаметром пор  $23,0 \pm 0,5 \text{ мкм}$ , при контакте с нефтепродуктами происходило вытеснение воды и заполнение внутренней пористой структуры сорбента гидрофобными нефтепродуктами.

При выполнении части данной работы было использовано оборудование лаборатории микро- и нанофлюидики НИИ Системной биологии и медицины Роспотребнадзора.

#### Список литературы

1. Romanova Y.N., Koroleva M.Y., Musina N.S., Maryutina T.A. Rheology of gel-containing water-in-crude oil emulsions // *Geoenergy Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 226 – 211757.
2. Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // *Polymer Testing*. – 2019. – Vol. 77 – 105931.
3. Широких С.А., Крылов Д.И., Загоскин П.С., Королёва М.Ю. Изучение влияния размера вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2020. – Т. 34. – № 8 (231). – С. 118-120.
4. Загоскин П.С., Широких С.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Изучение скорости сорбции нефтепродуктов с различной вязкостью высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019. – Т. 33. – № 10 (220). – С. 14-16.

УДК 541.182

Королева Т.В., Степанова У.А., Курар Е.О., Мурадова А.Г.

**Фотолюминесцентные свойства перовскитных нанокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, допированных ионами марганца**

Королева Таисия Викторовна – магистр 1 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, TasyaKoroleva@gmail.com;

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana\_stepanova@mail.ru;

Курар Евгения Олеговна – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, Мурадова Айтан Галандар Кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com.

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.*Допирование ионами марганца перовскитных структур CsPbCl<sub>3</sub> является актуальной задачей, так как позволяет снизить токсичность свинцовых перовскитных соединений и сохранить устойчивую структуру перовскита, обеспечивающую стабильность фотолюминесценции. В данной работе были получены перовскитные структуры CsPbCl<sub>3</sub>, допированные ионами марганца. Исследованы структурные и оптические свойства полученных нанокристаллов в зависимости от концентрации ионов Mn<sup>2+</sup>.**Ключевые слова: перовскит, квантовые точки, фотолюминесценция.***PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF PEROVSKITE CsPbCl<sub>3</sub> NANOCRYSTALS DOPED WITH MANGANESE IONS**Koroleva T.B.<sup>1</sup>, Stepanova U.A.<sup>1</sup>, Kurar E.O.<sup>1</sup>, Muradova A.G.<sup>1</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*Doping of CsPbCl<sub>3</sub> perovskite structures with manganese ions is an urgent problem, since it makes it possible to reduce the toxicity of lead perovskite compounds and maintain a stable perovskite structure, which ensures the stability of photoluminescence. In this work, perovskite structures of CsPbCl<sub>3</sub> doped with manganese ions were obtained. Structural and optical properties of the obtained nanocrystals are studied depending on the concentration of Mn<sup>2+</sup> ions.**Key words: perovskite, quantum dots, photoluminescence.***Введение**

Быстрое развитие сфер электроники и оптоэлектроники требует создания новых полупроводниковых материалов, которые будут отвечать высоким требованиям качества для работы в современных устройствах [1]. Полностью неорганические перовскитные квантовые точки (КТ) на основе галогенидов свинца являются перспективными материалами для применения в сферах оптоэлектроники. Нанокристаллы (НК) перовскитов благодаря проявлению наноразмерных эффектов обладают выдающимися оптическими свойствами: высокая яркость, регулируемая длина волны излучения, высокая чистота цвета и высокая устойчивость к дефектам. Перовскитные КТ рассматриваются как многообещающие альтернативные материалы для преобразования с понижением частоты в люминофорных светоизлучающих диодах и для дисплеев следующего поколения [2].

Неорганические перовскитные нанокристаллы с формулой CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) являются дефектнотолерантными по своей природе благодаря отсутствию связывающего и разрыхляющего орбитального взаимодействия в валентной зоне и зоне проводимости нанокристалла [3]. Устойчивость к дефектам позволяет получать трехмерные перовскитные структуры, демонстрирующий

высокий квантовый выход (до 90%) с узким спектром излучения [4].

Несмотря на уникальные оптоэлектронные свойства перовскиты на основе галогенидов свинца содержат токсичные ионы тяжелых металлов, что влияет на экологичность и безопасность получаемых устройств на их основе. Полная замена ионов свинца ионами олова или висмута приводит к снижению квантового выхода фотолюминесценции (КВ ФЛ) до 1-12% [5]. Альтернативной стратегией может стать частичная замена ионов свинца ионами переходных металлов, что позволяет сохранить устойчивую структуру перовскита. Перовскитные нанокристаллы CsPbCl<sub>3</sub>, допированные ионами марганца сохраняют тетрагональную структуру и демонстрируют яркую фотолюминесценцию. Кроме того, связи Mn-Cl и Pb-Cl также имеют одинаковую энергию диссоциации. Нанокристаллы легированные марганцем излучают вблизи 580 нм. Это излучение, связано с переносом энергии фотоиндуцированных экситонов от матрицы CsPbCl<sub>3</sub> к легированному марганцу, что облегчает рекомбинацию экситонов по излучательному пути [6].

Синтез перовскитных нанокристаллов, допированных ионами марганца, осуществляется легко настраиваемым методом горячей инъекции. В данном методе при необходимой температуре синтез в некоординирующем растворителе смешиваются химические прекурсоры Cs и Pb. При достижении раствором пересыщения происходит быстрая

нуклеация и образование наночастиц. Метод горячей инъекции позволяет тонко настраивать условия синтеза и варьировать необходимые реагенты. Допирование ионами марганца происходит на стадии введения прекурсоров в раствор и контролируется термодинамикой. Повышение температуры реакции увеличивает степень замещения Mn в итоговом соединении.

Таким образом, целью данной работы является получение перовскитных нанокристаллов  $\text{CsPbCl}_3$ , допированных ионами марганца и исследование их фотолюминесцентных свойств.

#### Экспериментальная часть

Перовскитные нанокристаллы состава  $\text{CsPbCl}_3$ , допированные марганцем, получали методом горячей инъекции. Синтез проводился в два этапа. Первый этап заключался в получении прекурсора олеата цезия в результате реакции между карбонатом цезия и олеиновой кислотой при температуре  $150^\circ\text{C}$  в токе азота. На втором этапе в круглодонную колбу помещали растворитель – октадецен, соль  $\text{PbCl}_2$ , соль безводного  $\text{MnCl}_2$  в требуемом соотношении. В качестве стабилизаторов использовались олеиновая кислота и олеиламин в соотношении 1:1. Смесь нагревалась на масляной бане до  $105^\circ\text{C}$  и выдерживалась в атмосфере азота в течение 30 минут при постоянном перемешивании, после чего продолжали нагрев. При достижении температуры в  $185^\circ\text{C}$  в смесь быстро вводили прекурсор олеата цезия, реакцию останавливали охлаждением на водяной бане.

Полученные нанокристаллы осаждали в изопропиловом спирте в соотношении 3:1, затем

центрифугировали в течение одного часа при 3500 об/мин. Насадочную жидкость сливали, а осажденные очищенные нанокристаллы редиспергировали в толуоле.

Для исследования структурных свойств были получены ПЭМ-снимки с просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. Для исследования оптических свойств были получены спектры поглощения, снятые на спектрофотометре Varian Cary 50. Исследования фотолюминесценции пленочных образцов проводили на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция).

#### Результаты и обсуждение

Была получена серия образцов  $\text{CsPbCl}_3$ , допированных ионами марганца ( $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}$ ). Соотношение солей указано в таблице 2.

Оценка формы и размеров полученных квантовых точек проводилась путем исследования ПЭМ-изображений. Нанокристаллы  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}$  обладали кубической формой со средним размером  $6,6 \text{ нм} \pm 1,0 \text{ нм}$ .

Были определены положения максимума экситонного пика поглощения для всей линейки образцов. В спектрах поглощения наблюдалось два пика: около 350 нм и 400 нм (рис. 1А). При увеличении соотношения  $\text{PbCl}_2:\text{MnCl}_2$  максимум экситонного пика поглощения смещался в более коротковолновую область. Для всей линейки образцов исследовались фотолюминесцентные свойства. В спектрах фотолюминесценции наблюдалось два максимума: около 400 нм и около 600 нм (рис. 1Б). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Положения максимума экситонного пика и пика фотолюминесценции для образцов  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}$

| Процентное соотношение Mn к Pb (%) | Соотношение $\text{PbCl}_2:\text{MnCl}_2$ | Первый максимум экситонного пика (нм) | Второй максимум экситонного пика (нм) | Первый пик ФЛ (нм) | Второй пик ФЛ (нм) |
|------------------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|
| 150                                | 1:10,5                                    | 337                                   | 370                                   | 407                | 612                |
| 70                                 | 1:2,5                                     | 341                                   | 376                                   | 407                | 603                |
| 50                                 | 1:2                                       | 334                                   | 369                                   | 405                | 609                |
| 40                                 | 1:1,4                                     | 336                                   | 391                                   | 407                | 593                |
| 9,6                                | 1:0,7                                     | 340                                   | 399                                   | 410                | 601                |

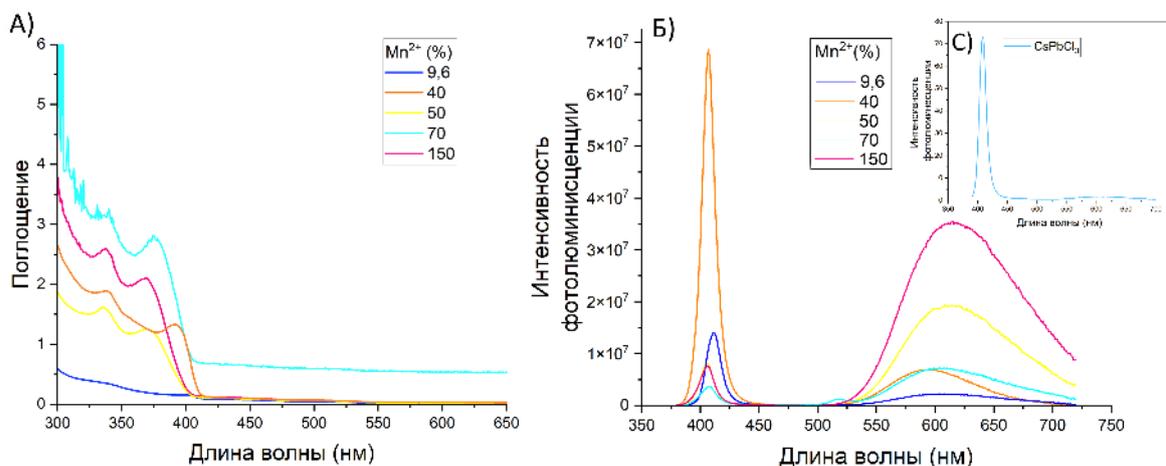


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и спектры фотолюминесценции для образцов  $\text{CsPbCl}_3:\text{Mn}$  (б); спектр фотолюминесценции чистого  $\text{CsPbCl}_3$  (с)

Узкая полоса излучения около 400 нм принадлежала структуре CsPbCl<sub>3</sub>, что согласуется с экспериментальными данными, тогда как более широкая полоса излучения около 600 нм была связана с присутствием ионов марганца в структуре CsPbCl<sub>3</sub>. С увеличением концентрации ионов марганца в структуре CsPbCl<sub>3</sub> интенсивность пика фотолюминесценции около 600 нм повышалась, что на практике характеризовалось оранжевым свечением. Повышение соотношения PbCl<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub> слабо влияло на положение пика фотолюминесценции.

### Заключение

В данной работе были получены и исследованы перовскитные нанокристаллы CsPbCl<sub>3</sub> допированные ионами марганца. Нанокристаллы CsPbCl<sub>3</sub>:Mn обладали кубической формой. Спектр поглощения смещался в более коротковолновую область при увеличении соотношения PbCl<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub>. Помимо пика фотолюминесценции около 400 нм, который принадлежал структуре CsPbCl<sub>3</sub>, был обнаружен пик около 600 нм, связанный с присутствием ионов марганца в структуре перовскита. Повышение ионов концентрации ионов марганца в структуре вызывало сужение пика около 600 нм и повышение его интенсивности. Результаты исследования свидетельствуют о том, что частичная замена ионов свинца ионами марганца в структуре перовскита может стать перспективной стратегией повышения

экологичности перовскитных структур без потери эффективности фотолюминесценции.

### Список литературы

1. Zhang Z. Encapsulation of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots into PPy conducting polymer: Exceptional water stability and enhanced charge transport property // Applied Surface Science. – 2020. – Т. 526. – С. 146735.
2. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Krieg F., Caputo R., Hendon C.H., Yang R.X., Walsh A., Kovalenko M.V. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut // Nano. Lett.- 2015. –Т. 15(6). – С. 3692–3696.
3. Amani M. Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS<sub>2</sub> // Science. – 2015. – Т. 350. – №. 6264. – С. 1065-1068.
4. Aldakov D. Reiss P. Safer-by-design fluorescent nanocrystals: Metal halide perovskites vs semiconductor quantum dots //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Т. 123. – №. 20. – С. 12527-12541
5. Jellicoe T. C. Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals //Journal of the American Chemical Society. – 2016. – Т. 138. – №. 9. – С. 2941-2944.
6. Liu H. CsPb<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cl<sub>3</sub> perovskite quantum dots with high mn substitution ratio //ACS nano. – 2017. – Т. 11. – №. 2. – С. 2239-2247.

УДК 546.47

Абдурахмонов О.Э., Колдаров А.Р., Абдурахмонов Ш.Э.

**Синтез пористых наноструктур оксида цинка**

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология силикатных материалов, редких и благородных металлов»; odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru

Колдаров Альберт Русланович – магистрант 1-го года обучения кафедры «Технология силикатных материалов, редких и благородных металлов»;

<sup>1</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Республика Узбекистан, 100011, г. Ташкент, ул. Навоий дом 32

Абдурахмонов Шерзод Эшмухаммад угли – ассистент кафедры математических и естественных наук;

<sup>2</sup>Алмалыкский филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Республика Узбекистан, 110105 г. Алмалык, ул. Амира Темура дом 56

*В статье рассмотрен двухстадийный синтез пористых наноструктурированных материалов ZnO с использованием химического метода осаждения. Полученные пористые твердые частицы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной приставкой (ЭДС). Пористые наноструктурированные материалы образовались в результате дегидратации и разложения ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в процессе прокаливании. Наноструктурированные материалы состоят из более мелких твердых наностержней с средним диаметром 100±11 нм, а средний диаметр пор составляет 30±5 нм.*

*Ключевые слова: наноструктуры, оксид цинка, пористые материалы, химический синтез.*

**SYNTHESIS OF POROUS ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES**

Abdurakhmonov O.E.<sup>1</sup>, Koldarov A.R.<sup>1</sup>, Abdurakhmonov O.E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tashkent Institute of chemical technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan

<sup>2</sup>Almalyk branch of the National Research Technological University "MISIS",

*The article describes a two-stage synthesis of porous nanostructured ZnO materials using a chemical deposition method. The obtained porous solid particles were characterized using scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive spectroscopy (EDS). The porous nanostructured materials were formed through the dehydration and decomposition of ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> during the calcination process. The nanostructured materials consist of smaller solid nanorods with an average diameter of 100±11 nm, and the average pore diameter is 30±5 nm.*

*Key words: nanostructures, zinc oxide, porous materials, chemical synthesis*

**1. Введение**

На сегодняшний день металлооксидные полупроводниковые газовые сенсоры на основе материалов, таких как ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, широко исследуются и применяются для резистивного химического обнаружения различных газов. Они обладают преимуществами высокой чувствительности, селективности и низкой стоимости производства [1, 2]. Применение наноструктурирования в этой области позволяет улучшить газочувствительные характеристики благодаря большой поверхности материала [3-5]. Материалы ZnO показали высокую эффективность в обнаружении различных газов, таких как формальдегид, хлорфенол, этанол, монооксид углерода, диоксид азота, сероводород, аммиак и других ядовитых соединений. Для создания сенсоров были получены наноструктуры ZnO с различной морфологией, включая наностержни, нанопроволоки, нанолиты, нанослои и нанопористые структуры. Пористые наноструктуры ZnO обладают большим отношением поверхности к объему, что способствует диффузии газа и массопереносу, и поэтому они являются многообещающими кандидатами для газовых сенсоров [6].

В литературе описаны различные методы получения пористых наноструктур ZnO, такие как химическое осаждение из паровой фазы,

гидротермальный синтез, метод прямого осаждения, золь-гель метод и другие []. Однако актуальной задачей является разработка простых химических методов получения пористых наноструктур ZnO с высокой степенью пористости. В этом работе мы сообщаем о получении пористых наноструктур ZnO двух стадийным способом.

**2. Экспериментальная часть****2.1 Химические реагенты**

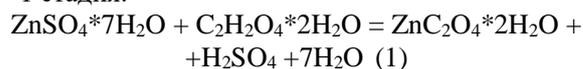
В данной работе все реагенты были аналитической чистоты и использовались без дополнительной очистки. Были использованы гептагидрат сульфата цинка ZnSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O, дигидрат щавелевой кислоты C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O, и полиэтиленгликоль PEG-400 с низкой молекулярной массой C<sub>2n</sub>H<sub>4n+2</sub>O<sub>n+1</sub>, где n=8.2 до 9.1. Во всех стадиях синтеза использовалась дистиллированная вода.

**Получение пористых наноструктурных материалов ZnO**

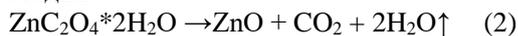
Синтез пористых наноструктурных материалов ZnO осуществляли методом химического осаждения с последующей термической обработкой.

Реакции, протекающие при образовании наноструктурных материалов ZnO, могут быть описаны следующими уравнениями реакций:

1 стадия:



2 стадия:



Сначала приготовили водный раствор, содержащий 5 ммоль  $\text{ZnSO}_4$ . Раствор нагревали до 80 °С и перемешивали с помощью магнитной мешалки. В этот водный раствор  $\text{ZnSO}_4$  добавляли 1 мл полиэтиленгликоля PEG-400 в качестве стабилизатора. Затем с использованием перистальтического насоса к водному раствору, содержащему  $\text{ZnSO}_4$ , добавляли водный раствор содержащий 10 ммоль  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . После смешения исходных растворов смесь выдерживали в течение 1 часа при заданной температуре. Полученный осадок  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  отделяли центрифугированием при скорости вращения 3000 оборотов в минуту в течение 5 минут. Осадок промывали трижды с использованием бидистиллированной воды. Затем осадок высушивали

при температуре 120 °С в течение 6 часов для удаления воды. Для получения наноструктурных материалов  $\text{ZnO}$  полученный осадок прокаливали при 600 °С в атмосфере воздуха в течение 2 часов.

### Результаты и обсуждение

Для исследования морфологии и элементного состава полученного образца  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  было проведено исследование с помощью СЭМ-ЭДС (рис. 1). По СЭМ изображению было установлено, что полученные порошки состоят из плотно упакованных агломератов состоящих более мелких частиц. По данным ЭДС спектра полученного  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  состоит из Zn 39.14 ат.%, O 42.75 ат.%, C 18.11 ат.%. Атомное соотношение между элементами Zn, C и O близка к составу  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ .

На рисунке 2 представлено СЭМ изображение (а, б)  $\text{ZnO}$ , полученных при температуре 600 °С.

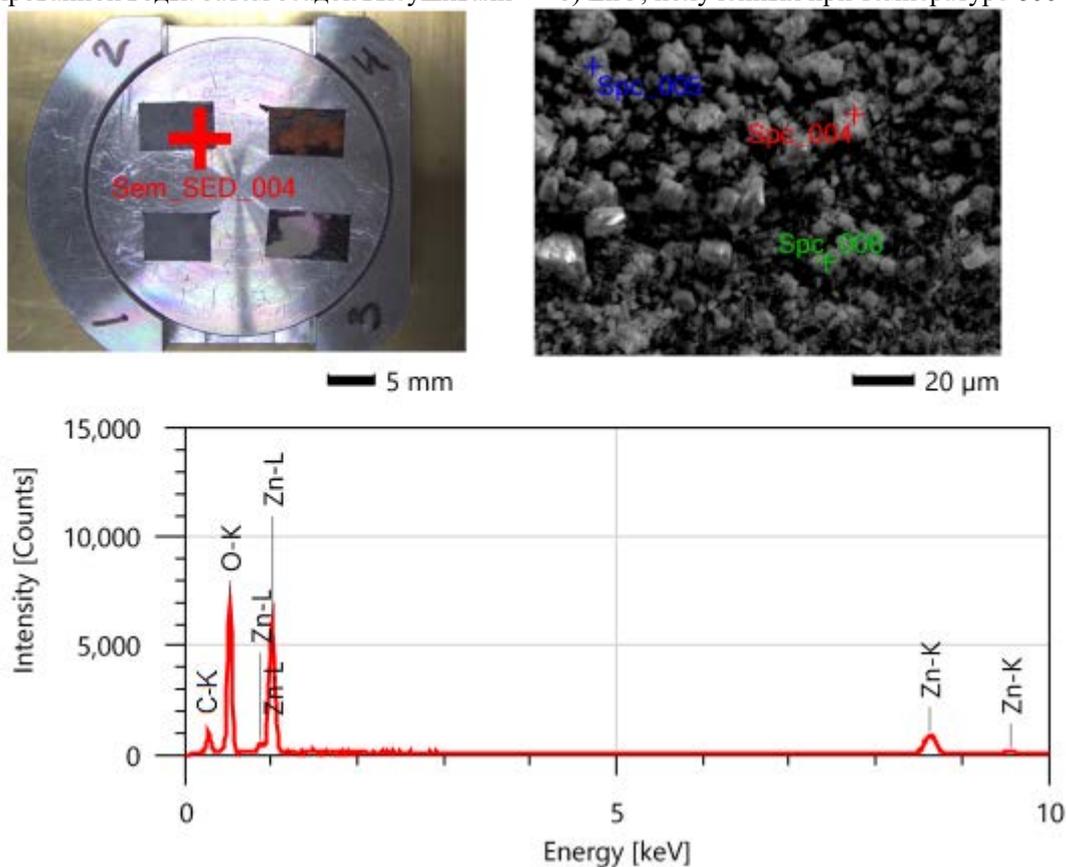


Рис. 1. а – ячейка СЭМ для исследования образца, б – СЭМ изображение и с – ЭДС спектр полученного образца  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ .

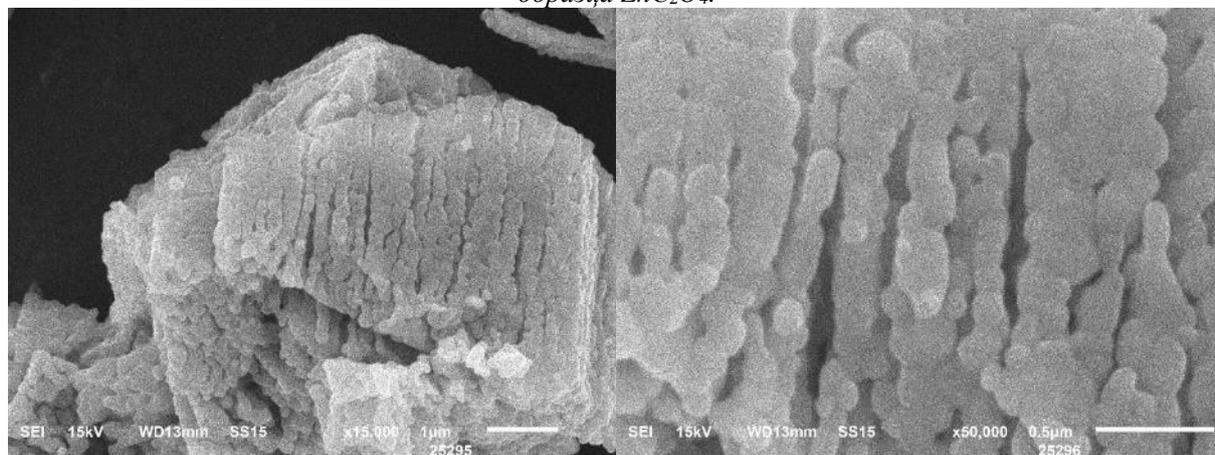


Рис. 2. СЭМ изображение полученного образца  $\text{ZnO}$ : а – увеличение 15000х; б – увеличение 50000х.

Установлено, что полученные образцы после прокаливания состоят из пористых массивных частиц микрометрового размера, которые состоят из наностержней, со средним диаметром наностержней  $100 \pm 11$  нм. Образование пористых наноструктурных материалов ZnO, обусловлена дегидратации и разложением  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ . Средний диаметр пор составляет  $30 \pm 5$  нм.

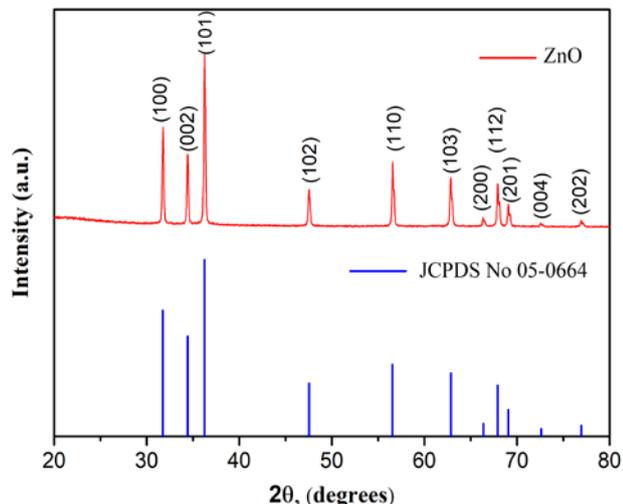


Рис. 3. Дифрактограмма пористых наноструктурных материалов ZnO, полученных при температуре  $600^\circ\text{C}$ .

После прокаливания образца при  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, на дифрактограмме образца (рис. 3) все обнаруженные пики согласуются с картой ZnO JCPDS № 05-0664 [1]. Полученный ZnO имеет гексагональную структуру. Пики, появляющиеся в диапазоне  $2\theta$ :  $31.75^\circ$ ,  $34.44^\circ$ ,  $36.25^\circ$ ,  $47.54^\circ$ ,  $56.55^\circ$ ,  $62.87^\circ$ ,  $66.39^\circ$ ,  $67.92^\circ$ ,  $69.05^\circ$ ,  $72.61^\circ$ ,  $76.95^\circ$  могут быть отнесены к кристаллическим структурам с расположением (hkl): 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004 и 202 соответствующие кристаллическим плоскостям ZnO гексагональной структурой. Не было обнаружено пики принадлежащий другим соединениям цинка.

Выше указанные результаты демонстрирует возможность получения в данным методам высокоразвитых пористых наноструктур ZnO и высокой чистотой.

## Заключение

Представленный метод продемонстрировал эффективность для получения пористых материалов ZnO. Полученные порошки состоят из более мелких твердых наностержней с средним диаметром  $100 \pm 11$  нм, а средний диаметр пор составил  $30 \pm 5$  нм.

## Список литературы

1. Song H., Yang H., Ma X. A comparative study of porous ZnO nanostructures synthesized from different zinc salts as gas sensor materials // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Т. 578. С. 272–278.
2. Abdurakhmonov O. E. и др. The Effect of Annealing Temperature on Crystallization of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Synthesized by the Deposition Method // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Т. 67. № 7. С. 1118–1124.
3. Абдурахмонов О. Э., Алисултанов М. Э., Юртов Е. В. Химический синтез наноструктурированного магнитотвердого сплава системы Nd-Fe-B // И материаловедение. 2021. С. 11.
4. Алисултанов М. Э., Абдурахмонов О. Э. У., Юртов Е. В. Химический синтез магнитотвердых нанопорошков  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. Т. 35. №. 9 (244). С. 9-11.
5. Abdurakhmonov O. E. et al. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$  // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1688. – №. 1. С. 012001.
6. Vargas R. и др. Elucidating the enhanced photoelectrochemical performance of zinc-blende ZnS/wurtzite ZnO heterojunction and adsorption of water molecules by molecular dynamics simulations // Materials Science in Semiconductor Processing. 2022. Т. 142. С. 106494.
7. Abdurakhmonov, O. E., Vertaeva, D. A., & Yurtov, E. V. (2022). Chemical synthesis of magnetic materials of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   $\text{SiO}_2$  alloy of core-shell nanocomposites. In S. G. Maximova, R. I. Raikin, A. A. Chibilev, & M. M. Silantyeva (Eds.), Advances in Natural, Human-Made, and Coupled Human-Natural Systems Research (Vol. 3). Cham, Switzerland: Springer.

УДК 544.77

Букина А.В., Мурашова Н.М.

### Обратные микроэмульсии лецитина для выщелачивания меди из гальванических шламов

Букина Альбина Вячеславовна — студент 1-го года обучения магистратуры кафедры наноматериалов и нанотехнологии; bkn.alb@yandex.ru.

Мурашова Наталья Михайловна — доктор химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены микроэмульсии на основе ПАВ природного происхождения лецитина как перспективные наноструктурированные среды для микроэмульсионного выщелачивания. Определена область существования разработанных ранее обратных микроэмульсий лецитина, содержащих экстрагент капроновую кислоту и водные растворы соляной кислоты с концентрацией 0,1-0,01 М. Изучена возможность проведения процесса микроэмульсионного выщелачивания меди из оксидного сырья и медьсодержащего гальванического шлама.*

*Ключевые слова: микроэмульсия, лецитин, наноструктурированные среды, выщелачивание, медь, гальванические шламы*

### REVERSE LECITHIN MICROEMULSIONS FOR COPPER LEACHING FROM GALVANIC SLUDGES

Burkina A.V., Murashova N.M.

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

*This paper describes microemulsions based on surfactant of natural origin lecithin as prospective nanostructured media for chemical technology. Regions of the existence of previously developed reverse lecithin microemulsions containing the extractant caproic acid and aqueous solutions of hydrochloric acid with a concentration of 0,1-0,01M are proposed. The possibility to carry out the process of microemulsion leaching of copper from oxide raw materials and copper-containing galvanic sludge is studied.*

*Key words: microemulsion, lecithin, nanostructured media, leaching, copper, galvanic sludges*

Микроэмульсии — это термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом или веществами. Благодаря способности солюбилизировать одновременно водо- и маслорастворимые вещества их используют во многих областях химии и химической технологии — в качестве среды для проведения каталитических реакций, экстракции, синтеза наночастиц, процессов полимеризации и электрохимического осаждения [1]. Для таких процессов чаще всего используют микроэмульсии на основе синтетических ПАВ, например додецилсульфат натрия, Тритон X 100, ПАВ группы Твин и Спан. Эти поверхностно-активные вещества позволяют получить микроэмульсии, подходящие для решения определенных технологических задач. Однако их недостатками зачастую являются токсичность используемого ПАВ, его стоимость и сложность утилизации.

Для замены синтетических ПАВ, может быть использован лецитин. Лецитин — это природное поверхностно-активное вещество, которое относится к классу фосфолипидов, преимущественно содержащее фосфатидилхолин. Благодаря своей структуре лецитин способен образовывать различные наноструктура — жидкие кристаллы, липосомы, органогели. В присутствии со-ПАВ (алифатических спиртов, карбоновых кислот, аминов) могут быть получены микроэмульсии лецитина. Благодаря

биосовместимости компонентов микроэмульсии лецитина предлагается использовать в медицине в качестве системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ и при создании косметических средств [2]. Микроэмульсии на основе лецитина могут служить в качестве наноструктурированных сред для процессов «зелёной» химии.

Представляет интерес разработка составов микроэмульсий лецитина для выделения и разделения веществ, например, для микроэмульсионного выщелачивания металлов. Метод предполагает извлечение металлов из природного или техногенного сырья (концентратов, шламов, зол, пылей и т.д.) путем его контакта с экстрагент-содержащей микроэмульсией. Главным достоинством микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в капли микроэмульсии (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы, то есть совмещения выщелачивания и экстракции в одном процессе [3].

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей [4]. Решением этой проблемы может быть использование микроэмульсионного выщелачивания для извлечения цветных металлов из гальванического шлама.

Целью данной работы является изучение возможности выщелачивания меди из медьсодержащего гальванического шлама с помощью микроэмульсии в системе лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – гептан – вода.

Источником лецитина для получения микроэмульсий был фосфолипидный концентрат «Мослецитин», содержащий 97% фосфолипидов, в том числе 22% фосфатидилхолина. Экстрагентом была выбрана капроновая кислота. Для получения микроэмульсии смешивали рассчитанные количества лецитина, бутанола-1 и экстрагента. Смешивание компонентов проводилось при комнатной температуре до полного растворения лецитина. Затем в образец добавляли воду или водный раствор HCl.

Область существования микроэмульсии определяли путем добавления в исходный образец объемом 5 мл порций растворов HCl объемом 20 мкл до появления устойчивого помутнения и последующего расслоения микроэмульсии. Определение температурной устойчивости микроэмульсий проводили в термостате в интервале температур от 20 до 80°C с шагом 5°C, термостатирование проводили в течение 10 минут.

Выщелачивание проводили в закрытой колбе при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой фазы (мл) 1:50 при температуре 80°C при одновременном ультразвуковом диспергировании (22 кГц) с мощностью 10 Вт и 31,6 Вт с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 1-0.1/22 и механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин<sup>-1</sup>. Длительность выщелачивания составила 5 часов, каждый час отбирались пробы микроэмульсии объемом 3 мл для определения содержания меди. Для удаления взвешенных частиц твердой фазы пробы центрифугировали со скоростью 8000 об·мин<sup>-1</sup> в течение 15 минут в центрифуге ОПН-8. Для рекстракция меди пробы микроэмульсии смешивали с водным раствором азотной кислоты с концентрацией 10 мас.%. Соотношение объемов раствора кислоты и микроэмульсии составило 3:1. Для завершения процесса рекстракции образцы выдерживали не менее 24 часов при комнатной температуре. Определение содержания меди в рекстракте проводили фотометрически по окрашиванию с купризеном.

Для изучения возможности выщелачивания меди из оксидного сырья был выбран ранее разработанный состав микроэмульсии лецитина для извлечения металла [5]: система лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – гептан – вода при соотношении лецитин:бутанол-1=1:1, концентрации смеси ПАВ+со-ПАВ 15 мас.%, массовой доле воды 4 % и доле капроновой кислоты от массы спирта 40 и 50 мас.%. Размер частиц CuO составил  $d_{cp} = 3,5 \pm 0,5$  мкм. Результаты выщелачивания на модельной системе с CuO представлены на рис. 1.

Стоит отметить, что молярная концентрация капроновой кислоты для микроэмульсии, содержащей 50 мас.% экстрагента от массы спирта, составляет 0,22 моль/л, при этом степень извлечения

меди после 5 часов выщелачивания составляет 1,86 %. Полученные данные согласуются с данными, полученными в работе 3, где в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода степень извлечения меди при молярной концентрации экстрагента капроновой кислоты 0,24 моль/л составила 1,9%.

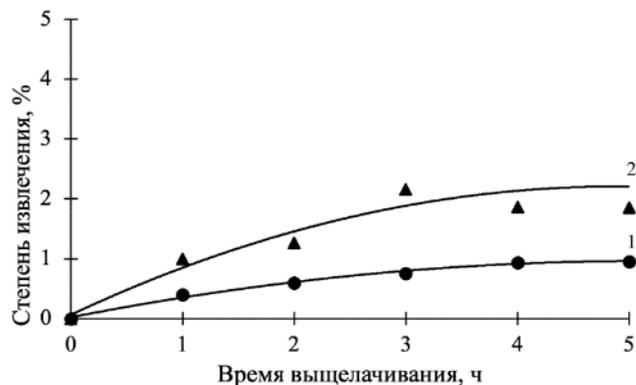


Рис. 1. Кинетические кривые извлечения меди из оксидного сырья с помощью состава микроэмульсии, содержащей 40 (1) и 50 (2) мас.% капроновой кислоты от массы спирта.

Предполагается, что введение минеральной кислоты в водную фазу микроэмульсии может повысить степень извлечения металла, поэтому была определена солубилизационная емкость микроэмульсии в системе лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – гептан при соотношении лецитин:бутанол-1=1:1, концентрации смеси ПАВ+со-ПАВ 15 мас.% и доле капроновой кислоты от массы спирта 50 мас.%. Такая микроэмульсия может содержать до 2 мас.% 0,1 М раствора соляной кислоты.

Поскольку выщелачивание может проводиться при повышенных температурах, то была исследована температурная устойчивость микроэмульсии, содержащих водные растворы с концентрацией соляной кислоты от 0,1 до 0,01 М. Зависимость предельной температуры существования от концентрации содержащейся минеральной кислоты представлены в таблице 1. Было определено, что наиболее высокой предельной температурой существования обладает микроэмульсия содержащая 2 мас.% водного раствора соляной кислоты с концентрацией 0,03 М.

Таблица 1. Максимальная температура существования

| Концентрация раствора соляной кислоты  | 0,1 М | 0,05 М | 0,03 М | 0,01 М |
|--|-------|--------|--------|--------|
| Максимальная температура существования | 70    | 75     | 85     | 80     |

Для дальнейшего изучения возможности выщелачивания меди, но уже из медьсодержащего гальванического шлама, была выбрана микроэмульсия в системе лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – гептан – вода при соотношении лецитин:бутанол-1=1:1, концентрации смеси ПАВ+со-ПАВ 15 мас.%, массовой доле воды 4 % и доле капроновой кислоты от массы спирта 50 мас.%. Для сравнения и попытки увеличения степени извлечения металла из шлама было проведено выщелачивание при повышенной мощности ультразвукового диспергатора (31,6 Вт), а так же с помощью разработанного состава микроэмульсии. Влажность медьсодержащего гальванического шлама составила 5,9 мас.%. Полученные результаты представлены на рис. 2.

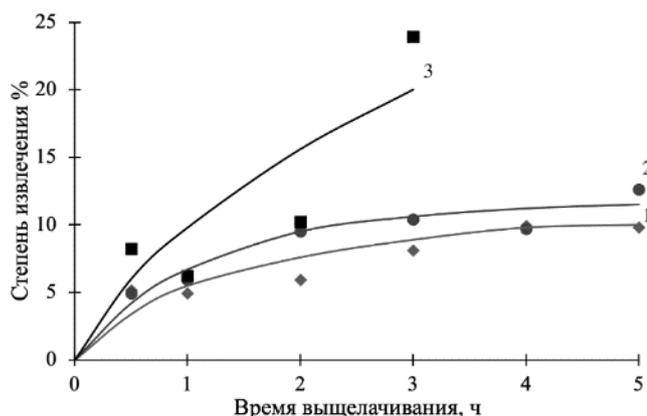


Рис. 2. Кинетические кривые извлечения меди из медьсодержащего гальванического шлама с помощью микроэмульсии в системе лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – гептан – соляная кислота при массовой доле воды 4 % (1,2) и массовой доле водного раствора 0,03 М раствора соляной кислоты 2 % (3).  
Мощность ультразвукового диспергатора: 1, 3 – 10 Вт, 2 – 31,6 Вт.

Было определено, что степень извлечения меди из медьсодержащего гальванического шлама после 5 часов выщелачивания достигает 9,8 % (рис. 2, кривая 1), что примерно в 5 раз больше степени извлечения меди из оксидного сырья тем же составом. Такая разница может быть обусловлена дополнительными технологическими операциями над гальваническим шламом, благодаря чему медь может находиться в более доступной форме, чем в оксиде. Увеличение мощности ультразвукового диспергатора (рис. 2, кривая 2) незначительно влияет на степень

извлечения меди из гальванического шлама. Степень извлечения через 5 часов достигает 12,6 %. При введении в состав микроэмульсии соляной кислоты степень извлечения меди достигает 23,9 %, однако такая микроэмульсия расслаивается после 3 часов выщелачивания (рис. 2, кривая 3).

Таким образом, было показана возможность выщелачивания меди из оксидного сырья и гальванического шлама с помощью микроэмульсии лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – гептан – вода при соотношении лецитин:бутанол-1=1:1, концентрации смеси ПАВ+со-ПАВ 15 мас.%, массовой доле воды 4 % и доле капроновой кислоты от массы спирта 50 мас.%. Степени извлечения составили 1,9 % и 9,8 %, соответственно. Введение в состав микроэмульсии минеральной кислоты или увеличение мощности ультразвукового диспергатора при выщелачивании нельзя назвать перспективными способами увеличения степени извлечения. Одним из возможных способов увеличения степени извлечения металла в микроэмульсию является подбор состава с большим содержанием экстрагента.

#### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – Т.6. – С.64-49.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т.14, № 1-2. – С.69-75.
3. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т.93, № 2. – С.249-256.
4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 36-2017 «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических и химических процессов». Москва. - Бюро НДТ. - 2017 г. - 228 с.
5. Букина А.В., Мурашова Н.М. Обратные микроэмульсии в системе лецитин – бутанол-1 – гептан – вода для химической технологии // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – №. 9 (258). – С. 108-110.

УДК 544.35+539.21

Пермякова А.О., Коньков Ш.М., Сорокин П.В., Кулиева Л.Э., Королёва М.Ю.

## **Влияние концентрации дисперсной фазы на устойчивость обратных эмульсий со стиролом и дивинилбензолом**

Пермякова Анастасия Олеговна – студент 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; nastusha.permiakova@gmail.com.

Коньков Шамиль Маратович – студент 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Сорокин Павел Владиславович – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Кулиева Лэйла Эльнуровна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва 125047, Миусская пл., д. 9.

*В работе исследована устойчивость обратных эмульсий с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола. Содержание дисперсной фазы варьировалась от 50 до 95 об.%. Установлено, что для получения пористых материалов из таких эмульсий наиболее целесообразно использовать с долей дисперсной фазы 90 и 95 об.%. Снижение концентрированности эмульсий сопровождалось отслаиванием органической фазы.*

*Ключевые слова: обратные эмульсии, пористые полимерные материалы, устойчивость эмульсий.*

## **THE INFLUENCE OF DISPERSED PHASE CONCENTRATION ON THE STABILITY OF W/O EMULSIONS**

Permyakova A.O., Konkov Sh.M., Sorokin P.V., Kulieva L.E., Koroleva M.Y.

*Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation*

*The stability of W/O emulsions with a dispersion medium of styrene and divinylbenzene was investigated. The concentration of the aqueous phase varied from 50 to 95 vol.%. The highly concentrated emulsions with the aqueous phase fraction of 90 and 95 vol.% are more suitable for the preparation of highly porous materials from these emulsions. Decreasing the concentration of the emulsions was accompanied by the separation of the organic phase.*

*Key words: W/O emulsions, porous polymeric materials, emulsion stability.*

В настоящее время для получения высокопористых полимерных наноматериалов активно развивается метод, основанный на полимеризации дисперсионной среды обратных эмульсий [1, 2]. Достоинством данного метода является возможность контролировать свойства и структуру полимеров на начальных этапах создания матрицы материалов. Характеристики пористых полимерных материалов напрямую зависят от свойств эмульсий, на основе которых они получены, поэтому важно уделить особое внимание процессу получения и изучению свойств обратных эмульсий.

Пористые полимерные материалы, полученные на основе обратных эмульсий, могут быть использованы в различных областях науки и техники. Эффективным применением таких материалов может стать создание систем аккумуляции тепла, в которых парафин служит в качестве аккумулятора скрытого тепла, а пористые наноматериалы выступают в качестве матрицы, которая предотвращает утечку расплавленного парафина и обеспечивает структурную прочность [3].

В эмульсиях могут активно протекать такие процессы, как коалесценция и Оствальдово созревание, которые приводят к увеличению размеров капель дисперсной фазы. Прогнозирование пористости полимерных наноматериалов, полученных на основе обратных эмульсий, возможно при условии, что сами эмульсии являются

устойчивыми, как при проведении полимеризации, так и на предшествующих ей стадиях технологического процесса.

В данной работе исследовалась устойчивость высококонцентрированных и концентрированных обратных эмульсий. Дисперсионная среда представляла собой смесь сомономеров – стирола и дивинилбензола. Дивинилбензол выступал в качестве сшивающего агента. Бидистиллированная вода являлась дисперсной фазой, её содержание варьировалось от 50% до 95% от общего объёма эмульсии. В качестве эмульгатора использовалось поверхностно-активное вещество (ПАВ) сорбитанмоноолеат (Span 80, ГЛБ 4,3).

Обратные эмульсии получали методом высокоэнергетического диспергирования. Перемешивание осуществлялось верхнеприводной мешалкой, скорость перемешивания составляла 1200 об/мин. При постоянном перемешивании в систему добавлялась дисперсная фаза с помощью перистальтического насоса. Изучение устойчивости эмульсий проводили при 65 °С, т.е. при температуре планируемой последующей полимеризации дисперсионной среды таких эмульсий. Структура эмульсий изучалась с помощью оптического микроскопа Axiostar plus, Carl Zeiss (Германия). Микрофотографии полученных эмульсий представлены на рис. 1.

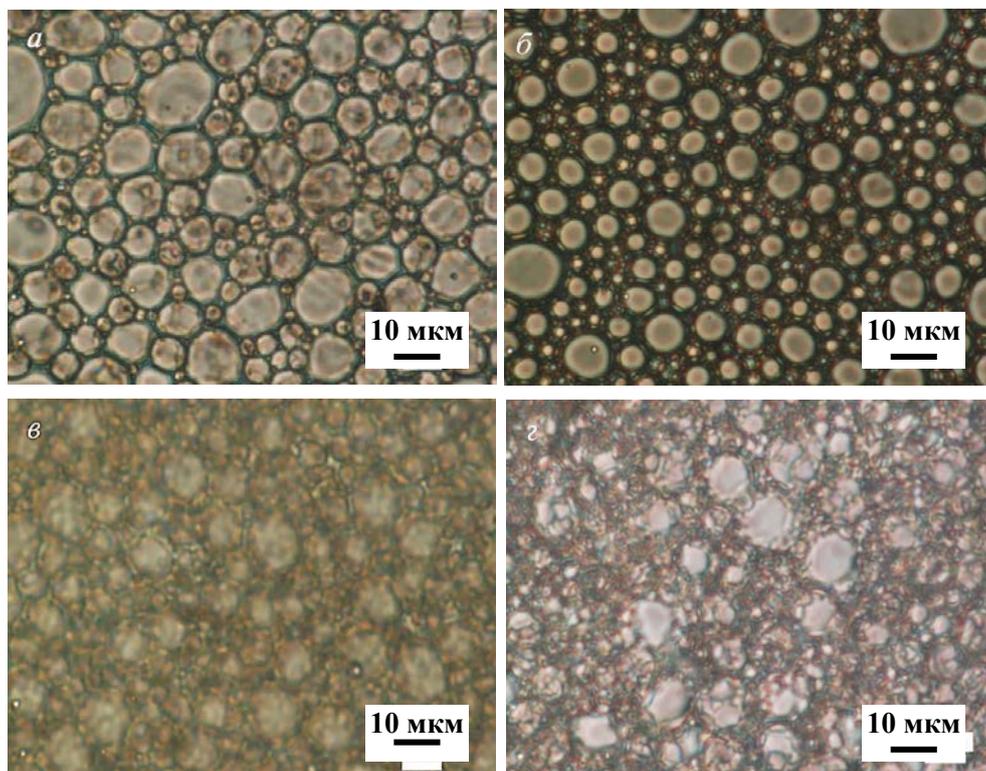


Рис. 1. Микрофотографии обратных эмульсий с долей дисперсной фазы 95 (а), 90 (б); 75 (в) и 50 об. % (г)

По полученным микрофотографиям определялся средний размер капель дисперсной фазы в обратных эмульсиях. Зависимость размеров капель от доли дисперсной фазы представлена в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость размеров капель водной фазы эмульсий от доли дисперсной фазы в эмульсиях

| Доля дисперсной фазы, об.% | Средний размер капель дисперсной фазы, мкм |
|----------------------------|--|
| 50                         | $5,92 \pm 0,50$                            |
| 75                         | $5,02 \pm 0,50$                            |
| 90                         | $4,43 \pm 0,40$                            |
| 95                         | $4,06 \pm 0,40$                            |

Из приведенной выше таблицы видно, что средний размер капель дисперсной фазы в высококонцентрированной и концентрированной обратных эмульсиях на основе сомономера стирола и дивинилбензола уменьшается от  $5,92 \pm 0,50$  до  $4,06 \pm 0,40$  при увеличении содержания водной фазы в системе.

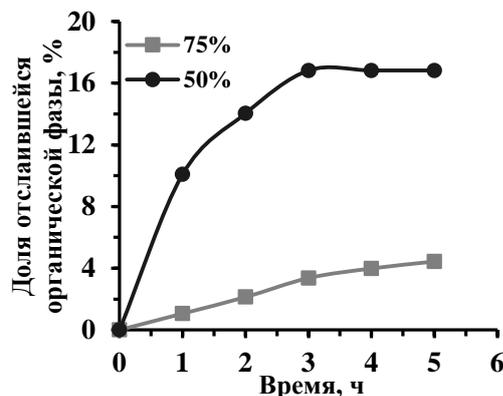
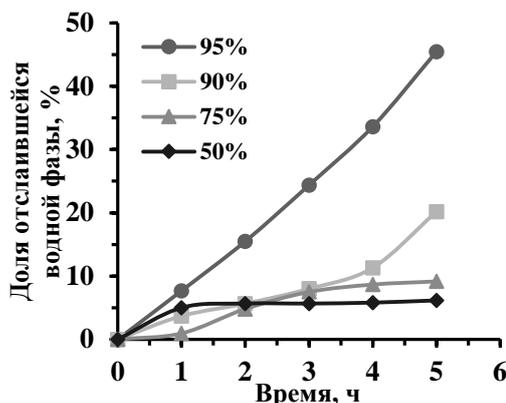


Рис. 2. Кинетические кривые отслаивания водной (слева) и органической (справа) фаз из обратных эмульсий при температуре 65°C

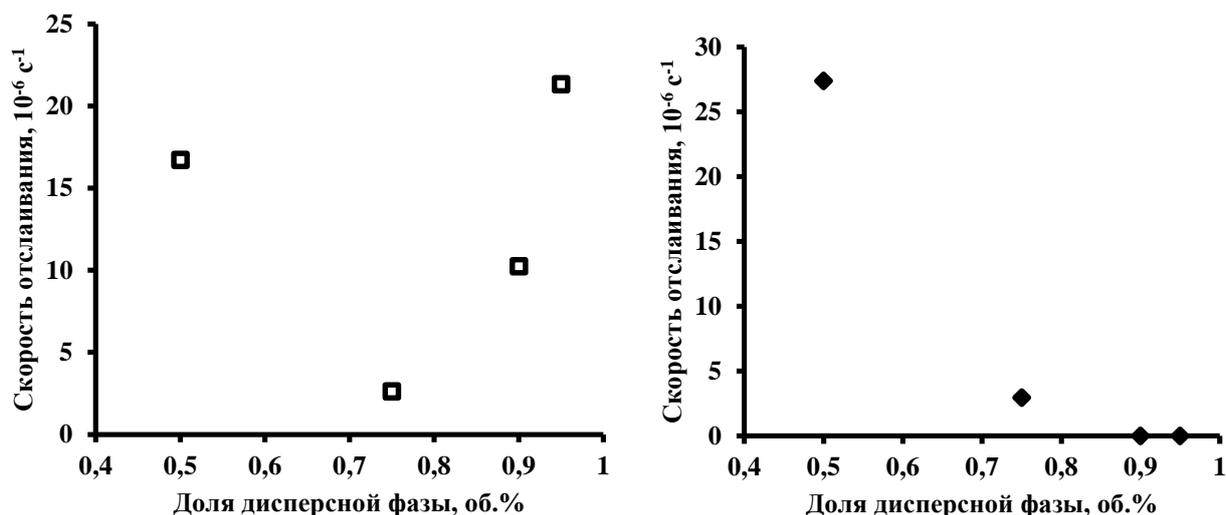


Рис. 3. Зависимости скорости отслаивания водной(слева) и органической(справа) фаз в начальные моменты времени из высококонцентрированных обратных эмульсий от концентрации дисперсной фазы

Из приведенных данных видно, что наименьшая скорость отслаивания водной фазы наблюдается у эмульсий с концентрацией дисперсной среды равной 75 об.%. Однако из таких эмульсий медленно, но отслаивается органическая фаза, что может негативно сказаться на структуре материала при полимеризации. Благодаря высокой концентрации дисперсной фазы, в образцах с долей водной фазы 90 об.% и 95 об.% отслаивание органической фазы не происходило.

Таким образом, наиболее подходящими для проведения полимеризации являются обратные высококонцентрированные эмульсии на основе стирола и дивинилбензола с долей дисперсной фазы 90 и 95 об.%. Понижение концентрированности эмульсий сопровождалось отслаиванием органической фазы, что может привести к потере однородности пористой структуры полимера и возможному разрушению материала.

### Список литературы

1. Чекрыгина М. Ю., Королёва М. Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27, № 6 (146). – С. 128-131.
2. Королева М.Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // Коллоид. ж. – 2018. – Т. 80, № 3. – С. 290-299.
3. Кулиева Л.Э., Королёва М.Ю. Капсулирование предельных углеводов в высокопористых наноматериалах // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 9(258). – С. 135-137.

УДК 544.773.3

Кулиева Л.Э., Сорокин П.В., Фенин А.А., Королёва М.Ю.

### **Влияние способа полимеризации на структуру пористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий**

Кулиева Лэйла Эльнуровна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; kulieva.l.e@muctr.ru.

Сорокин Павел Владиславович – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; Фенин Анатолий Александрович – старший преподаватель кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; Королёва Марина Юрьевна – доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047 Миусская пл., д. 9.

*Было исследовано влияние способа полимеризации на структуру пористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий. Структуру данного материала составляли два типа пор: поры-пустоты, остающиеся на месте капель удаленной дисперсной фазы обратных эмульсий и вторичные отверстия в стенках полимера. Показано, что как при использовании химического инициатора, так и при радиационной полимеризации образуются пористые сополимеры стирола и дивинилбензола со схожей структурой, но разным размером пор.*

*Ключевые слова: пористый полимер, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, высококонцентрированная обратная эмульсия, радиационная полимеризация.*

### **INFLUENCE OF THE POLYMERIZATION METHOD ON THE STRUCTURE OF POROUS POLY(STYRENE-DIVINYLBENZENE) PREPARED FROM W/O HIGHLY CONCENTRATED EMULSIONS**

Kulieva L.E., Sorokin P.V., Fenin A.A., Koroleva M.Y.

*Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation*

*The effect of type of polymerization on the structure of a porous poly(styrene-divinylbenzene) prepared from the W/O highly concentrated emulsions was investigated. The structure of these materials was composed of two types of pores: void pores remaining in place of the removed aqueous droplets of the W/O emulsions and secondary holes - throats in the polymer walls. Both substance-initiated and radiation-initiated polymerization produced porous poly(styrene-divinylbenzene) with a similar structure but different pore sizes.*

*Key words: porous polymer, highly porous poly(styrene-divinylbenzene), W/O highly concentrated emulsion, radiation polymerization.*

Сегодня полимерные пористые материалы пользуются большим спросом в различных областях науки и производства. Эффективным способом получения пористых полимерных материалов является метод, основанный на полимеризации дисперсионной среды обратных эмульсий [1, 2]. Данный метод позволяет получать высокопористые материалы с взаимосвязанной структурой открытых пор, представляющих собой поры-пустоты и вторичные отверстия, что делает такие материалы перспективными для сорбции различных веществ [3-5]. Целью данного исследования являлось изучение структуры полимеров при разных способах полимеризации.

Были исследованы полимерные материалы, полученные полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий (ВКЭ) при помощи радикальной полимеризации и при воздействии рентгеновского облучения.

Высококонцентрированные обратные эмульсии получали методом диспергирования верхнеприводной мешалкой ИКА EUROSTAR power control-visc P1 со скоростью 1200 об/мин. Доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 90 об.%. Состав дисперсионной среды включал в себя смесь сомономеров стирола и дивинилбензола в объемном соотношении 9:1. Обратные эмульсии стабилизировались путем добавления 10 об.% Span 80. Полимеризацию проводили двумя способами: путем иницированной радикальной полимеризации дисперсионной среды и при воздействии рентгеновского облучения.

На рис. 1 представлена микрофотография исходной эмульсии, полученная с помощью оптического микроскопа, а также распределение капель дисперсной фазы в данной эмульсии по размерам. Средний размер капель дисперсной фазы составлял  $4,06 \pm 0,40$  мкм.

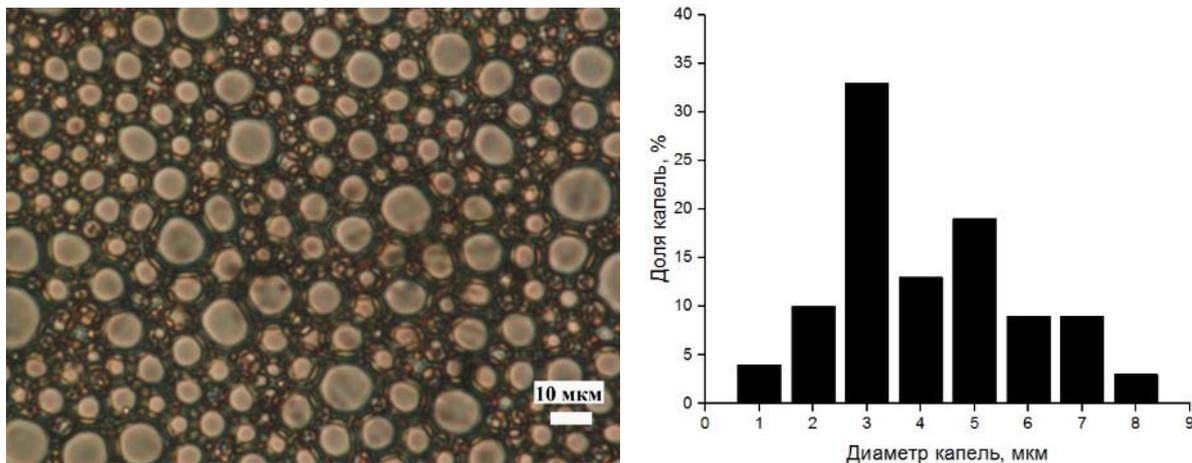


Рис. 1. Микрофотография высококонцентрированной обратной эмульсии с долей дисперсной фазы 90 об. % (слева) и распределение капель дисперсной фазы по размерам (справа)

В качестве инициатора радикальной полимеризации использовался водорастворимый пероксодисульфат аммония в количестве 3 мас.% от массы сомономеров. Образец полимеризовался при температуре 65 °С в течение 4 ч. Для проведения радиационной полимеризации образец высококонцентрированной эмульсии помещали в стеклянный сосуд и облучали с помощью рентгеновской трубки БХВ 6-Мо (анодный ток 50 мА, напряжение 40 кВ) с мощностью поглощенной дозы 3 Гр/с в течение 6 ч. Полученные полимеры высушивали при 25 °С в течение 1 сут.

На рис. 2 показаны микрофотографии образцов, полученных при радикальной и радиационной полимеризации соответственно.

Микроизображения высокопористых полимеров использовались для определения среднего диаметра пор и построения распределения по размерам (Рис. 3).

Полученные образцы имели схожую структуру с двумя видами пор. Более крупные поры образовывались при удалении воды из капель дисперсной фазы в обратной ВКЭ. Второй вид пор - это отверстия, которые возникали между каплями дисперсной фазы при частичной коалесценции в процессе сушки материала. При вещественно иницированной полимеризации средний размер пор первого типа составил  $4,2 \pm 0,4$  мкм, вторичных отверстий -  $0,5 \pm 0,2$  мкм. Средний диаметр пор-пустот при радиационной полимеризации был равен  $6,5 \pm 0,6$  мкм, размер вторичных отверстий составлял  $1,7 \pm 0,2$  мкм. Прослойки дисперсионной среды при химической радикальной полимеризации и при воздействии рентгеновского облучения были равны в среднем 40 нм и 940 нм соответственно.

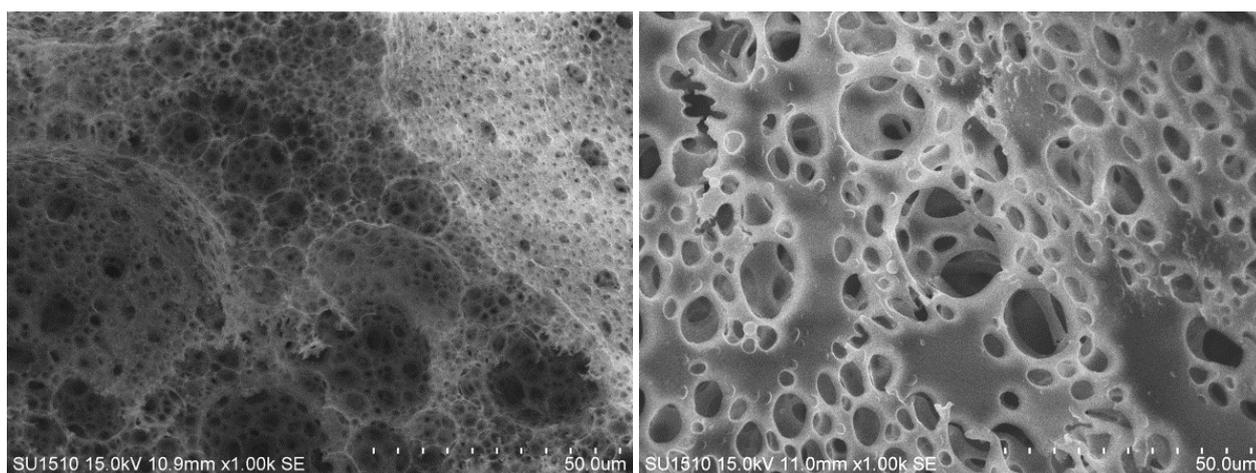


Рис. 2. СЭМ-изображения структуры высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных при радикальной (слева) и радиационной (справа) полимеризации

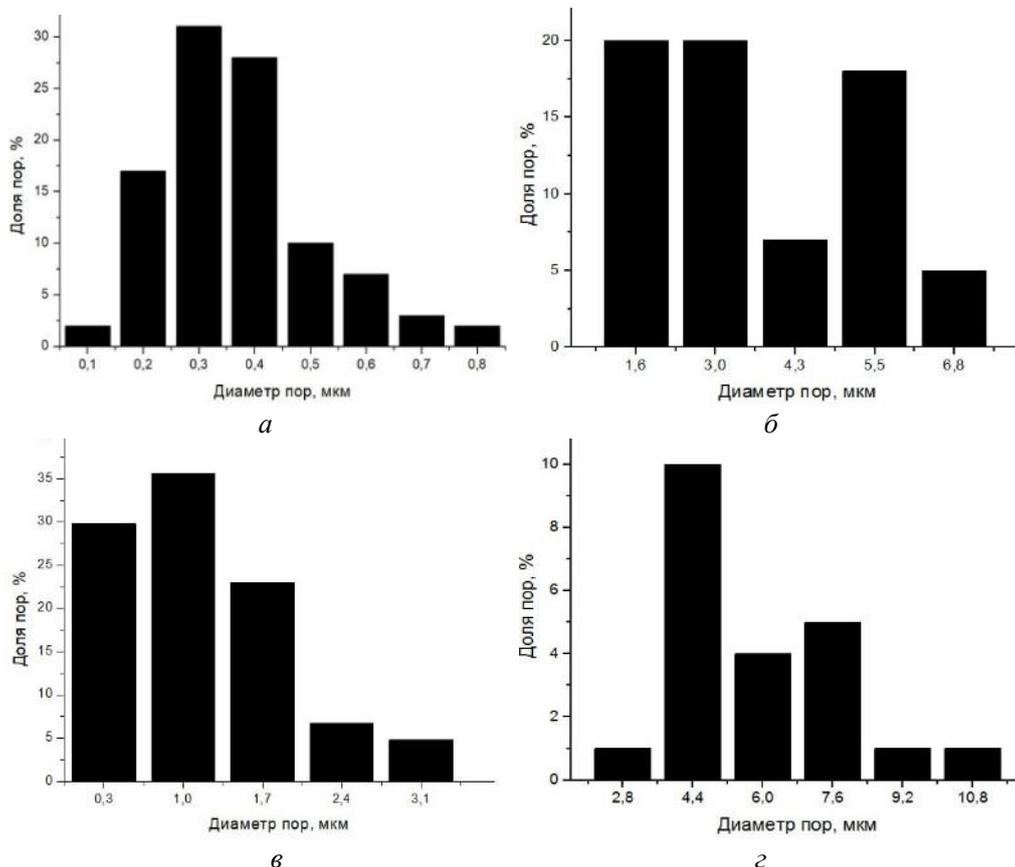


Рис. 3. Распределение пор по размерам в образцах, полученных методами радикальной (а – поры-пустоты, б – вторичные отверстия) и радиационной полимеризации (в – поры-пустоты, г – вторичные отверстия)

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что способ полимеризации влияет на структуру высокопористого полимерного материала на основе стирола и дивинилбензола. При радиационной полимеризации диаметр пор-пустот и вторичных отверстий в полимере превышает размер пор в образцах, полученных в присутствии инициатора полимеризации, в 1,5 и 3,7 раз соответственно. Количество вторичных отверстий в материале, полученном методом радиационной полимеризации, было меньше, а прослойки органической фазы между водными каплями имели большую толщину.

#### Список литературы

1. Широких С.А., Кулиева Л.Э., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Влияние устойчивости высококонцентрированных эмульсий со стиролом и дивинилбензолом на структуру высокопористого сополимера на их основе // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 6. С. 771-780.
2. Королева М.Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракидин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В.

- Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // Коллоид. ж. 2018. Т. 80. № 3. С. 290-299.
3. Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // Polymer Testing. 2019. 77. 105931.
  4. Чекрыгина М.Ю., Королёва М.Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6. С. 128-131.
  5. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Салатова Ю.А., Королёва М.Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли (стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 12 (181). С. 40-42.

УДК 544.77.052.12

Гурулева Ю.И., Маринец Е.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

### **Агрегативная устойчивость наноразмерных липидных частиц с углеводородным маслом и стеариновой кислотой**

Гурулева Юлия Ивановна – бакалавр 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; yulya.guruleva2003@mail.ru

Маринец Екатерина Анатольевна – бакалавр 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

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

Россия, 125047 Москва, Мнусская пл., 9;

*В работе исследованы наноэмульсии и дисперсии наноструктурированных и твердых липидных наночастиц со стеариновой кислотой и углеводородным маслом, стабилизированные поверхностно-активными веществами – Tween 60 и Span 60. Изучено влияние концентрации ПАВ и доли стеариновой кислоты в органической фазе на агрегативную устойчивость систем.*

*Ключевые слова: доставка лекарственных средств, наноэмульсии, твердые липидные наночастицы, наноструктурированные липидные наночастицы, температурная инверсия фаз.*

### **AGGREGATIVE STABILITY OF NANOSIZED LIPID PARTICLES WITH PARAFFIN OIL AND STEARIC ACID**

Guruleva Yu.I., Marinets E.A., Shirokikh A.D., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

*We studied nanoemulsions and dispersions of nanostructured and solid lipid nanoparticles with stearic acid and paraffin oil stabilized with surfactants: Tween 60 and Span 60. The effect of surfactants concentrations and the fractions of stearic acid in the lipid particles on the aggregation stability of the systems was studied.*

*Keywords: drug delivery, nanoemulsions, solid lipid nanoparticles, nanostructured lipid nanoparticles, phase inversion temperature.*

Как правило, лекарственное вещество достигает биологических мишеней в концентрации значительно меньшей по сравнению с необходимой из-за взаимодействия со средами и физиологическими системами организма. Это приводит к необходимости использования больших доз препарата. Для решения данной проблемы ведутся исследования систем направленного транспорта лекарственных веществ [1, 2]. Такие системы перспективны для доставки липофильных соединений, тем самым повышая биодоступность плохо растворимых в воде лекарственных средств.

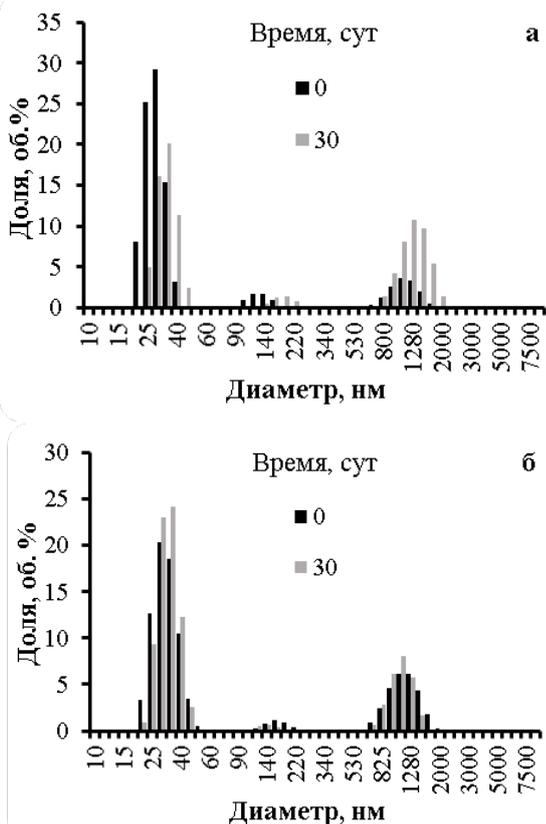
Одной из основных проблем при использовании липидных носителей является стабилизация таких систем для предотвращения процессов агрегации в них, поскольку эффективность доставки зависит от среднего размера частиц и их устойчивости в течение длительного времени [3].

В работе были получены липидные наночастицы, состоящие из стеариновой кислоты (СК) и углеводородного масла (УВМ) с различным массовым соотношением. Для стабилизации липидных наночастиц использовали смесь Tween 60 и Span 60 в объемном соотношении 2,3:1,0. Концентрацию ПАВ изменяли от 12,5 до 15,0 об.%. В качестве водной фазы выступал физиологический раствор (0,15 М NaCl).

Наноструктурированные липидные наночастицы (НЛН) получали методом температурной инверсии фаз. Для этого смесь липидов, ПАВ и физиологического раствора нагревали выше температуры инверсии фаз, а затем охлаждали на ледяной бане [4].

Анализ размеров частиц дисперсных систем проводили с помощью Zetasizer Nano ZS (Malvern) методом динамического светорассеяния.

Большинство систем имели бимодальное распределение частиц по размерам. Пики соответствовали одиночным частицам и агрегатам. В дисперсии липидных наночастиц, состоящих только из УВМ, т.е. в наноэмульсиях (НЭ), с концентрацией ПАВ 12,5 об.% размер одиночных капель после получения составил  $30 \pm 5$  нм и не изменялся на протяжении 30 сут. Диаметр агрегатов за 30 сут изменился с  $1100 \pm 150$  нм до  $1300 \pm 150$  нм, а их содержание увеличилось с 15 до 40 об.% (рис. 1А). Диаметр первичных капель НЭ с концентрацией ПАВ 15,0 об.% был равен  $30 \pm 5$  нм, агрегатов -  $1100 \pm 150$  нм, их размер оставался практически неизменным на протяжении 30 сут (рис. 1Б).



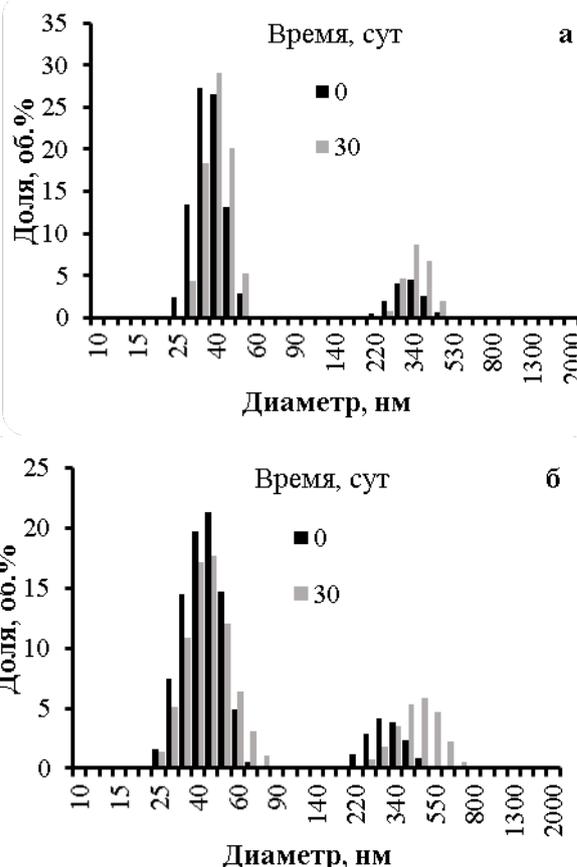
**Рис. 1. Распределения по размерам капель и агрегатов в НЭ с УВМ с концентрацией ПАВ 12,5 (а), 15,0 об. % (б)**

Увеличение содержания СК в липидных наночастицах сопровождалось уменьшением размеров агрегатов. Размер частиц дисперсий НЛН с массовой долей СК 0,2 оставался неизменным более 30 сут и составлял  $45 \pm 5$  нм, агрегатов -  $350 \pm 30$  нм. Стоит отметить, что в системе с 15,0 об.% ПАВ средний размер одиночных частиц был меньше (табл. 1).

В дисперсии НЛН с массовой долей СК 0,4 с содержанием ПАВ 12,5 об.% размер частиц составлял  $35 \pm 5$  нм, за 30 сут он увеличивался до  $40 \pm 5$  нм. Диаметр агрегатов после получения был равен  $340 \pm 30$  нм, их размер сохранялся в течение 30 сут, а их содержание за это время увеличилось с 15 до 23 об.%. (рис. 2А). При увеличении концентрации ПАВ до 15,0 об.% размер частиц практически не изменялся и

составлял  $40 \pm 5$  нм. Стоит отметить, что в этом случае дисперсия обладала более высокой полидисперсностью по сравнению с НЛН с 12,5 об.% ПАВ. Размер агрегатов был равен  $300 \pm 30$  нм, через 30 сут увеличился до  $400 \pm 50$  нм. Их содержание изменилось с 15 до 25 об.% (рис. 2Б).

Увеличение массовой доли СК в составе органической фазы до 0,8 не приводило к изменению размеров НЛН, стабилизированных 12,5 об.% ПАВ, однако, наблюдалось укрупнение агрегатов до 250 нм. Их содержание 7 об.% оставалось постоянным более 30 сут. В дисперсии с концентрацией 15 об.% ПАВ размер частиц практически не изменялся (табл.1).



**Рис. 2. Распределения по размерам частиц в дисперсиях НЛН с массовой долей СК 0,4 в составе органической фазы концентрацией ПАВ 12,5 (а), 15,0 об. % (б)**

Таблица 1.

Размеры НЛН с СК и УВМ в зависимости от состава органической фазы и концентрации ПАВ

| Концентрация ПАВ, об. % | 12,5                        |                |                          |                | 15,0                        |                |                          |                |
|-------------------------|-----------------------------|----------------|--------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
|                         | Диаметр после получения, нм |                | Диаметр через 30 сут, нм |                | Диаметр после получения, нм |                | Диаметр через 30 сут, нм |                |
|                         | Частицы                     | Агрегаты       | Частицы                  | Агрегаты       | Частицы                     | Агрегаты       | Частицы                  | Агрегаты       |
| 0                       | $30 \pm 5$                  | $1100 \pm 150$ | $30 \pm 5$               | $1300 \pm 200$ | $30 \pm 5$                  | $1100 \pm 150$ | $30 \pm 5$               | $1100 \pm 150$ |
| 0,2                     | $45 \pm 5$                  | $350 \pm 30$   | $45 \pm 5$               | $350 \pm 30$   | $30 \pm 5$                  | $350 \pm 30$   | $30 \pm 5$               | $350 \pm 30$   |
| 0,4                     | $35 \pm 5$                  | $340 \pm 30$   | $40 \pm 5$               | $340 \pm 30$   | $40 \pm 5$                  | $300 \pm 30$   | $40 \pm 5$               | $400 \pm 50$   |
| 0,6                     | $25 \pm 5$                  | $200 \pm 20$   | $30 \pm 5$               | $340 \pm 30$   | $25 \pm 5$                  | $250 \pm 20$   | $30 \pm 5$               | $250 \pm 20$   |
| 0,8                     | $25 \pm 5$                  | $250 \pm 20$   | $25 \pm 5$               | $300 \pm 30$   | $30 \pm 5$                  | $220 \pm 20$   | $30 \pm 5$               | $250 \pm 20$   |
| 1,0                     | $20 \pm 5$                  | $190 \pm 20$   | $20 \pm 5$               | $190 \pm 20$   | $30 \pm 5$                  | $220 \pm 20$   | $35 \pm 5$               | $220 \pm 20$   |

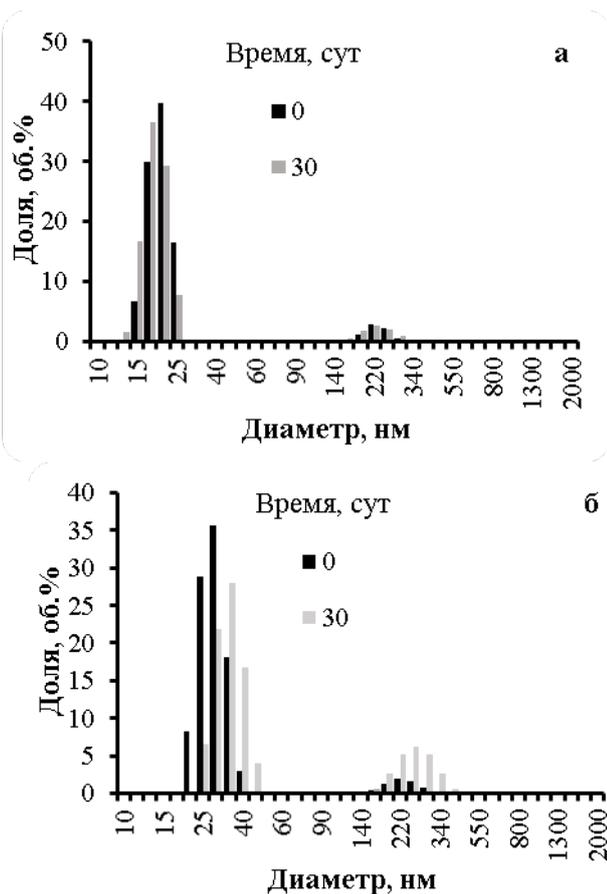


Рис. 3. Распределения по размерам частиц в дисперсиях ТЛН с СК с массовой долей ПАВ 12,5 (а), 15,0 об.% (б)

Дальнейшее увеличение массовой доли СК в составе органической фазы до 0,6 с содержанием ПАВ 12,5 об.% способствовало уменьшению диаметра одиночных частиц до  $25\pm 5$  нм, агрегатов – до  $200\pm 20$  нм (табл. 1). Через 30 сут размеры частиц и

агрегатов увеличились до  $30\pm 5$  нм и  $340\pm 30$  нм, соответственно. Содержание агрегатов изменилось с 5 до 10 об.% В системе с концентрацией ПАВ 15,0 об.% через 30 сут диаметр частиц также увеличивался с  $25\pm 5$  нм до  $30\pm 5$  нм, размер образовавшихся агрегатов составлял  $250\pm 20$  нм и оставался постоянным на протяжении всего времени, однако, их содержание изменилось с 7 до 15 об.% (табл.1). Дисперсии ТЛН со стеариновой кислотой с массовой долей ПАВ 12,5 об.% состояли из частиц размером  $20\pm 5$  нм, который увеличивался до  $30\pm 5$  нм при увеличении концентрации ПАВ до 15 об.%. Их дисперсность сохранялась более 30 сут.

Таким образом, при увеличении массовой доли СК в составе НЛН и концентрации ПАВ их агрегативная устойчивость повышалась.

#### Список литературы

1. Королева М.Ю., Наговицына Т.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38. – № 4. – С. 119-125.
2. Koroleva M.Y., Yurtov E.V. Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications // Russian Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 81 (1). – P. 21-43.
3. Shirokikh A.D., Anikina V.A., Zamyatina E.A., Mishchenko E.V., Koroleva M.Y., Ivanov V.K., Popova N.R. Bioavailability of nanoemulsions modified with curcumin and cerium dioxide nanoparticles // Nanosystems: Phys. Chem. Math. – 2023. – Vol. 14 (1). – P. 89-97.
4. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 20 (15). – P. 10369-10377.

УДК 544.773.33

Мищенко Е.В., Данилова Ю.А., Королёва М.Ю.

**Влияние кислотности дисперсионной среды на размер и заряд наночастиц парафина**

Мищенко Екатерина Валерьевна – ассистент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; mishchenkoek@list.ru

Данилова Юлия Андреевна – студент 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

Москва 125047, Миусская пл., д. 9.

*В работе представлены результаты изучения влияния изменения кислотности дисперсионной среды на размер и  $\zeta$ -потенциал твёрдых липидных наночастиц парафина, полученных методом температурной инверсии фаз и стабилизированных Tween 60 и Span 60.**Ключевые слова: твёрдые липидные наночастицы, парафин, температурная инверсия фаз, доставка лекарственных соединений, устойчивость к агрегации.***EFFECT OF THE ACIDITY OF THE DISPERSION MEDIUM ON THE SIZE AND CHARGE OF PARAFFIN NANOPARTICLES**

Mishchenko E.V., Danilova Yu.A., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*This work presents the results of the study of the effect of the acidity of the dispersion medium on the size and  $\zeta$ -potential of solid lipid nanoparticles of paraffin wax, prepared by temperature phase inversion method and stabilized with nonionic surfactants Tween 60 and Span 60.**Key words: solid lipid nanoparticles, paraffin wax, temperature phase inversion, drug delivery, stability to aggregation.*

Твёрдые липидные наночастицы (ТЛН) могут выступать в качестве носителей лекарственных соединений (ЛС), что связано с низкой токсичностью, повышенной биодоступностью, улучшенным распределением в тканях, возможностью переносить липофильные вещества и маленьким размером, что обеспечивает улучшенное проникновение в ткани и клетки [1-4]. По сравнению с другими липидными системами, такими как наноэмульсии, подвижность ЛС в твердых липидах ниже, чем в жидких маслах, что способствует их сохранению от деградации при хранении. ТЛН могут быть произведены в крупных промышленных масштабах, при этом затраты на сырье относительно низкие [5].

Для стабилизации ТЛН чаще всего используют неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) из-за их низкой токсичности [5, 6]. С другой стороны, создание небольшого по величине заряда на поверхности частиц приводит к электростатической стабилизации и может улучшить их взаимодействие с клетками. К примеру, придание положительного заряда липидным наночастицам может привести к увеличению проницаемости инкапсулируемых ЛС при трансдермальной доставке, так как клетки эпидермиса имеют отрицательный заряд [7].

При использовании ТЛН в качестве носителей ЛС необходимо учитывать ряд факторов, одним из которых является pH среды, так как при повышении или понижении pH может происходить изменение  $\zeta$ -потенциала частиц, что может привести к их агрегации. Данные об агрегативной устойчивости наночастиц для доставки при повышении или понижении кислотности необходимы для прогнозирования поведения частиц организме.

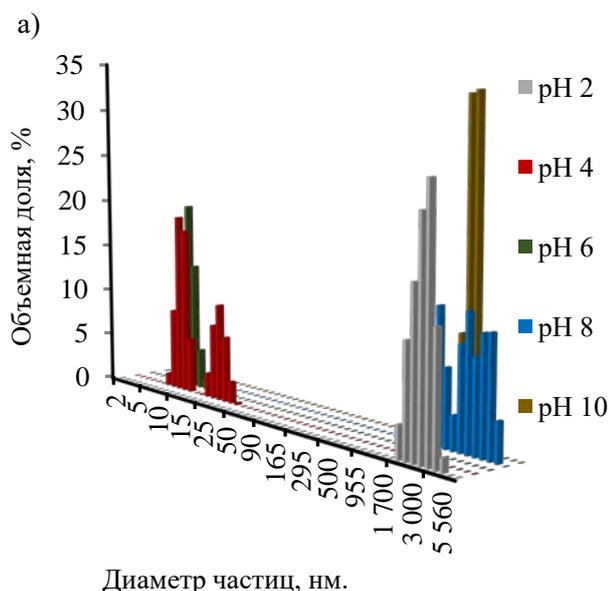
В настоящей работе рассмотрено влияние кислотности дисперсионной среды на размер и  $\zeta$ -потенциал ТЛН, стабилизированных неионогенными ПАВ Tween 60 и Span 60. Для создания отрицательного заряда на поверхности ТЛН было использовано анионогенное ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН), положительного - катионное ПАВ цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ). В работе были использованы следующие реактивы: парафин ( $\geq 90\%$ ) (ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез»), полиэтиленгликольсорбитанмоностеарат - Tween 60 ( $\geq 90\%$ ) (Sigma-Aldrich), сорбитанмоностеарат - Span 60 ( $\geq 90\%$ ) (Sigma-Aldrich), ЦТАБ ( $\geq 99,5\%$ ) (Sigma-Aldrich), ДСН ( $\geq 99,5\%$ ) (Sigma-Aldrich), NaCl ( $\geq 99,5\%$ ). Во всех экспериментах использовалась бидистиллированная вода. Размер и  $\zeta$ -потенциал капель НЭ определяли методом динамического светорассеяния и рассчитывается из электрофоретической подвижности частиц на приборе Zetasizer Nano (Malvern), кислотность среды измеряли кондуктометром SevenEasy (Mettler-Toledo AG).

Для получения наночастиц методом температурной инверсии фаз смесь парафин - Tween 60, Span 60, ионогенное ПАВ ДСН или ЦТАБ – водный раствор NaCl помещали в термостат и нагревали выше температуры инверсии фаз. После расплавления парафина смесь охлаждали на ледяной бане при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке до полного остывания, с образованием суспензии ТЛН. В полученную систему по каплям, при постоянном перемешивании добавляли водный раствор HCl для понижения pH или водный раствор NaOH для повышения pH, значение pH

дисперсионной среды измеряли при постоянном перемешивании суспензии наночастиц. Размеры и  $\zeta$ -потенциал частиц были измерены при pH, равных 2, 4, 6, 8 и 10.

Сразу после получения средний размер ТЛН с концентрацией ЦТАБ 7 об.% составлял  $12 \pm 1$  нм, pH дисперсии частиц 6. Средний диаметр после получения ТЛН с концентрацией ДСН 5 об.% составил  $44 \pm 6$  нм. pH суспензии частиц был равен 6.  $\zeta$ -потенциалы частиц с концентрацией ДСН 5 об.% и ЦТАБ 7 об.% составили соответственно  $-14,3 \pm 1,0$  мВ и  $19,9 \pm 1,7$  мВ.

На рис. 1а представлены распределения ТЛН парафина по размерам в зависимости от pH дисперсионной среды. При понижении pH с 6 до 4 в дисперсии ТЛН с добавлением 7 об.% ЦТАБ наблюдалось образование пика агрегатов размером



$25 \pm 3$  нм. При уменьшении pH до 2 произошла полная дестабилизация системы, с образованием агрегатов размером более 3 мкм. Увеличение pH с 6 до 10 также приводило к образованию агрегатов размером более 2 мкм.

На рис. 1б представлены распределения ТЛН парафина с добавлением 5 об.% ДСН по размерам в зависимости от pH дисперсионной среды. При понижении pH с 6 до 4 в системе наблюдалось бимодальное распределение частиц по размерам, с положением второго мода  $2,7 \pm 1$  мкм, что соответствует агрегатам ТЛН. При уменьшении pH дисперсионной среды до 2 наблюдалось увеличение пика агрегатов. Увеличение pH с 6 до 8 так же приводило к образованию агрегатов размером  $3 \pm 1$  мкм, доля которых увеличивалась при pH 10.

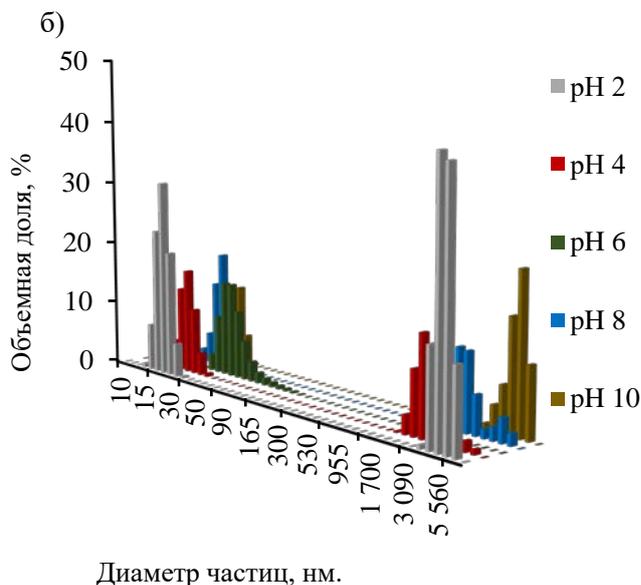


Рис. 1. Распределения ТЛН из парафина по размерам при изменении pH дисперсионной среды. Концентрация ЦТАБ 7 об.% (а), концентрация ДСН 5 об.% (б)

На рис. 2 представлена зависимость  $\zeta$ -потенциала ТЛН от pH дисперсионной среды. При увеличении pH от 2 до 4 в дисперсии ТЛН с концентрацией ЦТАБ 7 об.% происходило увеличение  $\zeta$ -потенциала от  $18,0 \pm 1,3$  до  $22,6 \pm 2,0$  мВ. Дальнейшее увеличение pH дисперсионной среды до 10 приводило к снижению  $\zeta$ -потенциала до  $8,5 \pm 0,8$  мВ. В суспензии ТЛН с концентрацией ДСН 5 об.% при изменении pH дисперсионной среды от 2 до 6 наблюдалось постепенное уменьшение  $\zeta$ -потенциала от  $-10,8 \pm 0,9$  до  $-14,3 \pm 1,2$  мВ. При дальнейшем увеличении pH  $\zeta$ -потенциал изменялся в пределах погрешности измерений.

Дестабилизация дисперсий ТЛН с добавлением ионогенных ПАВ при изменении pH дисперсионной среды связана с уменьшением  $\zeta$ -потенциала частиц по абсолютной величине. Вероятно, что при изменении pH дисперсионной среды происходило изменение степени диссоциации ЦТАБ и ДСН, что приводило к снижению  $\zeta$ -потенциала. Также при увеличении концентрации  $H^+$  ионов происходило протонирование

эфирной связи в полиоксиэтиленовых цепях Tween 60 и Span 60, что вызывало снижение адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц и дестабилизацию системы.

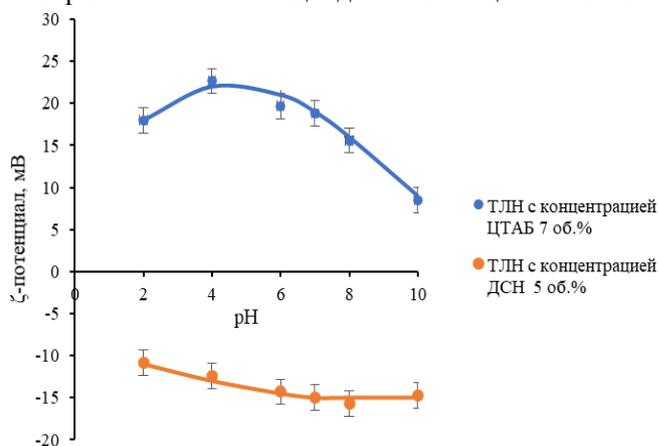


Рис. 3. Влияние pH дисперсионной среды на  $\zeta$ -потенциал ТЛН с концентрацией ЦТАБ 7 об.% и ТЛН с концентрацией ДСН 5 об.%

Таким образом можно сделать вывод, что ТЛН с концентрацией ЦТАБ 7об.% могут быть использованы в диапазоне рН от 4 до 6. Использование ТЛН с концентрацией 5 об.% ограничено рН 6.

#### Список литературы

1. Широких А. Д., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Твердые липидные наночастицы со стеариновой кислотой, стабилизированные стеаратом иттрия // Труды Кольского научного центра РАН. – 2021. – Т. 12. – №. 2 (5). – С. 282-284.
2. Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Сапач А.Ю., Курбанова Л. А., Марквичева Е. А., Королёва М. Ю. Липидные нано-и микрочастицы для доставки противораковых лекарственных соединений // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2019. – Т. 33. - № 10. - С. 32-34.
3. Koroleva, M. Y, Portnaya, I., Mischenko E. V., Abutbul-Ionita I., Kolik-Shmuel L., Danino D. Solid lipid nanoparticles and nanoemulsions with solid shell: Physical and thermal stability // J. Colloid Interface Sci. 2022. – V. 610. – P. 61-69.
4. Мищенко Е.В., Королёва М.Ю., Portnaya I., Danino D. Изучение фазовых переходов в наноэмульсиях и твердых липидных наночастицах методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.– 2021. – Т. 35 – С. 38-40.
5. Battaglia, L. Techniques for the preparation of solid lipid nano and microparticles // Application of nanotechnology in drug delivery. – 2014. – P.51-75.
6. Мищенко Е. В., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Изучение стабильности наноэмульсии, стабилизированных TWEEN 60 И SPAN 60 // Актуальные аспекты химической технологии биологически-активных веществ. – 2020. – С. 83-84.
7. Mirgorodskaya, A. B. Microemulsions and nanoemulsions modified with cationic surfactants for improving the solubility and therapeutic efficacy of loaded drug indomethacin // Nanotechnology. – 2022. – V. 33(15). –155103.

УДК 544.77

Зощик М.М., Мурашова Н.М.

### **Влияние хлорида натрия на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода**

Зощик Мария Михайловна – студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; klukva1998@rambler.ru.

Мурашова Наталья Михайловна, д.х.н., доцент, преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии; namur\_home@mail.ru;

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

*В работе исследовано влияние хлорида натрия на вязкость лиотропных жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода. Показано, что при введении раствора соли концентрации 1М и выше вязкость жидких кристаллов возрастает. Введение 3М раствора увеличивало вязкость примерно в 5 раз по сравнению с контрольным образцом.*

*Ключевые слова: ламеллярные жидкие кристаллы, лецитин, вязкость*

### **EFFECT OF SODIUM CHLORIDE ON THE VISCOSITY OF LIQUID CRYSTALS IN THE SYSTEM LECITHIN - OIL MIXTURE - WATER**

Zoschik M.M.<sup>1</sup>, Murashova N.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The effect of sodium chloride on the viscosity of lyotropic liquid crystals in the system lecithin - avocado oil - tea tree oil - water was studied. It was shown that the viscosity of liquid crystals increased with the introduction of 1M salt solution and higher. Introduction of 3M solution increased the viscosity by about 5 times compared to the control sample.*

*Key words: lamellar liquid crystals, lecithin, viscosity*

Жидкокристаллическое состояние – это особое состояние вещества, при котором оно имеет свойства, как твердого тела, так и жидкости. Лиотропные жидкие кристаллы относятся к большой группе самоорганизующихся структур поверхностно-активных веществ наряду с микроэмульсиями, органогелями и мицеллами. Лиотропные жидкие кристаллы – перспективные носители для адресной доставки лекарственных веществ. К их благоприятным свойствам можно отнести: простоту приготовления, термодинамическую стабильность, долгий срок хранения. Кроме того, использование в качестве сырья природных ПАВ увеличивает биосовместимость и уменьшает количество нежелательных побочных эффектов, что может расширить возможности применения жидкокристаллических композиций. Таким сырьем может выступать лецитин – распространенное поверхностно-активное вещество природного происхождения, представляющее собой смесь фосфолипидов. Жидкие кристаллы в системах лецитин – растительное масло – эфирное масло - вода имеют большой потенциал использования в качестве носителей для трансдермальной доставки, так как позволяют включать в свой состав широкий круг биологически активных веществ гидрофильной и липофильной природы [1]. Например, для трансдермальной доставки биологически активных веществ были предложены жидкие кристаллы в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода [2].

Жидкокристаллические композиции могут выступать носителями для веществ, подвергающихся гидролизу и деградации в обычных условиях

(например, белков и пептидов) [3]. Высокая вязкость жидких кристаллов обеспечивает пролонгированное действие лекарственного вещества, что способствует улучшению терапевтического эффекта. Однако внесение веществ в жидкокристаллическую композицию может оказывать влияние на реологические свойства системы, например, вязкость. Кроме того, некоторые вещества необходимо вносить в солевых и буферных растворах, чтобы они не деградировали и могли оказывать своё влияние, что тоже оказывает существенное влияние на вязкость системы. Пример таких веществ – вышеупомянутые белки и пептиды.

Поэтому целью работы является исследование влияния хлорида натрия на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода, предназначенных для медицинского применения.

Жидкие кристаллы в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода получали в соответствии с разработанной ранее методикой [4]. Для приготовления жидких кристаллов готовили две части – водную и масляную. Масляную часть получали, смешивая половину расчетного количества лецитина с навеской масла авокадо и масла чайного дерева. Перемешивали до образования гомогенной смеси в течение 2-3 часов при 37 °С. Водную часть готовили, смешивая половину расчетного количества лецитина с бидистиллированной водой (для контрольного образца) или раствором хлорида натрия. Перемешивали до образования гомогенной смеси в течение 1-2 часа. Затем водную и масляную части смешивали и получали жидкокристаллический

образец. Было проведено два исследования с использованием для получения жидких кристаллов двух марок пищевого лецитина – «Мослецитин» (ООО «Витапром», Россия) и «Лецигран» (ООО «ПЛЕЗА», Россия).

Исследование текстуры образцов проводили с помощью метода оптической поляризационной микроскопии, микроскоп Axiostar plus (Zeiss, Германия). Все изученные образцы имели ламеллярную структуру.

Были исследованы кривые течения с помощью вискозиметра Haake Viscotester iQ при температуре 25 °С в режиме контролируемой скорости сдвига в интервале скоростей сдвига 0,01-1 с<sup>-1</sup>. В ходе работы было определено, что кривые течения всех образцов соответствуют псевдопластическим неньютоновским жидкостям. С увеличением скорости сдвига вязкость снижается в сотни раз. На рисунках 1 и 2 приведены зависимости вязкости жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода от скорости сдвига для образцов двух марок лецитина: «Лецигран» (рис.1) и «Мослецитин» (рис.2). Концентрация NaCl во вводимом растворе от 0,1 до 3М. При концентрациях NaCl 1М и выше вязкость жидких кристаллов из обеих марок лецитина существенно возрастала.

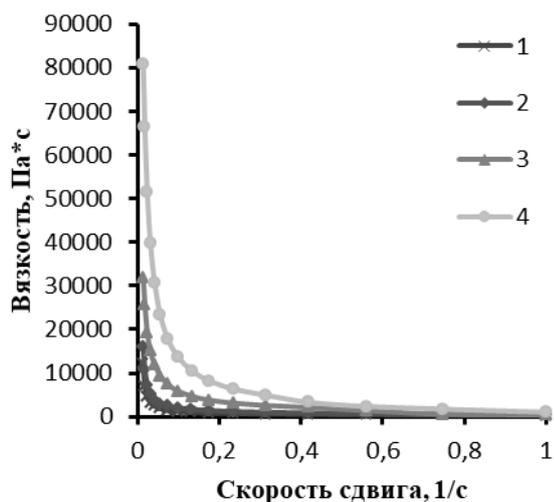


Рис. 1. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих хлорид натрия. Фосфолипидный концентрат «Лецигран». Концентрация NaCl в растворе, М: 1 – 0 (контрольный образец); 2 – 0,1; 3 – 1; 4 – 3. T=25°C

При скорости сдвига 0,017 с<sup>-1</sup> вязкость образцов с «Лециграном» при добавлении 1М и 3М растворов NaCl увеличилась в 3,7 и в 9,6 раз соответственно в сравнении с контрольным образцом (рис. 3). Для образцов с «Мослецитином» увеличение вязкости составило 1,7 и 5,1 раз при тех же концентрациях (рис. 4). При концентрации ниже 1М у образцов с «Мослецитином» существенного изменения вязкости не наблюдалось: для 0,1 М вязкость увеличилась на 4,9% в сравнении с контролем. Образцы с

«Лециграном» продемонстрировали рост вязкости: для образцов с «Лециграном» вязкость возросла в 1,57 раза. Таким образом, было показано увеличение вязкости ламеллярных жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода при введении хлорида натрия в концентрациях выше 1 М. Для низких концентраций NaCl, например физиологического раствора (0,1 М), влияние на вязкость выражено слабо.

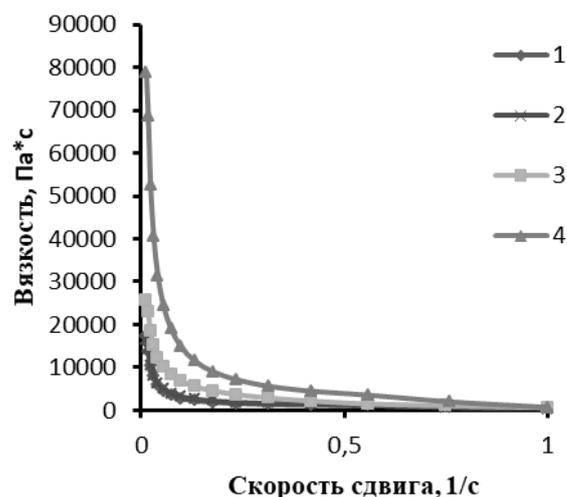


Рис. 2. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих хлорид натрия. Фосфолипидный концентрат «Мослецитин». Концентрация NaCl в растворе, М: 1 – 0 (контрольный образец); 2 – 0,1; 3 – 1; 4 – 3. T=25°C

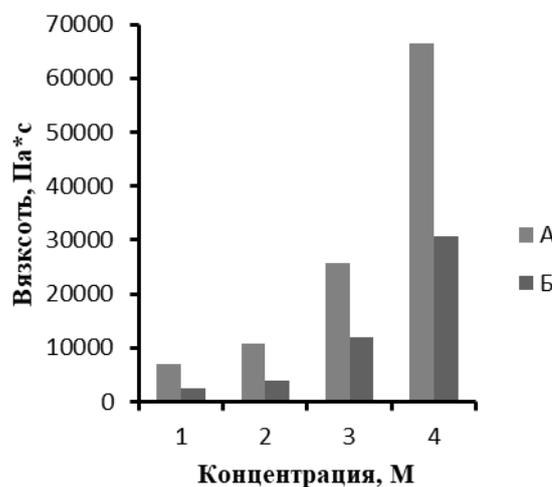


Рис.3. Вязкость образцов жидких кристаллов при скорости сдвига А) 0,017 с<sup>-1</sup>; Б) 0,041 с<sup>-1</sup> содержащих хлорид натрия. Фосфолипидный концентрат «Лецигран». Концентрация NaCl в растворе, М: 1- контрольный образец; 2 – 0,01; 3 – 1; 4 – 3; T=25°C

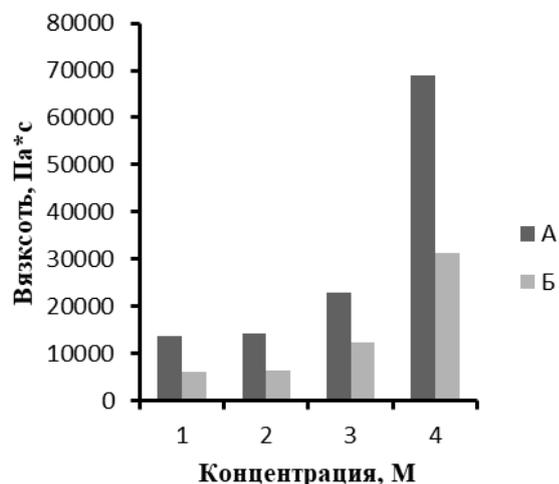


Рис.4. Вязкость образцов жидких кристаллов при скорости сдвига А)  $0,017 \text{ с}^{-1}$ ; Б)  $0,041 \text{ с}^{-1}$  содержащих хлорид натрия. Фосфолипидный концентрат «Мослецитин». Концентрация NaCl в растворе, М: 1- контрольный образец; 2 – 0,01; 3 – 1; 4 – 3;  $T=25^\circ\text{C}$

Таким образом, при разработке медицинских средств для доставки лекарственных веществ на основе жидких кристаллов лецитина необходимо

учитывать, что введение высоких концентраций хлорида натрия, и, возможно, других солей, приводит к возрастанию вязкости композиции.

#### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Королева Е.А., Токарева Т.С., Шулаев С.В. Влияние состава жидкокристаллических композиций лецитин - растительное масло - эфирное масло - вода на их вязкость //Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2023. – Vol. 23. – № 1. – р. 5-15.
2. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Патент RU № 2623210 (Россия) от 19.04.2016.
3. Федуллова Л. В., Мурашова Н. М., Василевская Е. Р., Пчелкина В. А., Новикова А. А., Юртов Е. В. Лиотропные жидкие кристаллы лецитина как система доставки биомолекул животного происхождения// Биофармацевтический журнал – 2019. – том 11 – №5 – стр. 19-23
4. Мурашова Н.М., Новикова А.А. Жидкие кристаллы как носители лекарственных веществ в системах «лецитин – растительное масло – эфирное масло – вода» // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2022. Т.22. №2. С.32–41.

УДК 544.773.32

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

### **Влияние состава дисперсий наноструктурированных липидных частиц с углеводородным маслом и парафином на их физико-химические свойства**

Караськов Андрей Сергеевич – студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; karaskov.andrei@yandex.ru

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

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047 Москва, Миусская площадь, д. 9

*Рассмотрено влияние состава дисперсий наноструктурированных липидных носителей с углеводородным маслом и парафином, стабилизированных Span 60 и Tween 60, на их физико-химические свойства. Показано, что увеличение концентраций жидкого липида и поверхностно-активных веществ приводит к повышению агрегативной устойчивости систем. При этом содержание углеводородного масла не оказывает существенного влияния на устойчивость исследованных дисперсий к обратной седиментации.*

*Ключевые слова: липидные носители, углеводородное масло, парафин, устойчивость к агрегации, обратная седиментация*

### **THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF NANOSTRUCTURED LIPID PARTICLES WITH PARAFFIN OIL AND PARAFFIN WAX ON PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES**

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

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

*In this work, the effect of the composition of nanostructured lipid carriers with paraffin oil and paraffin wax, stabilized by Span 60 and Tween 60, on physical-chemical properties was studied. An increase in the concentrations of liquid lipid and surfactants led to an increase in the stability to aggregation. At the same time, a change in the concentrations of paraffin oil did not have a significant effect on sedimentation stability of the investigated systems.*

*Key words: lipid carriers, paraffin oil, paraffin wax, aggregation, sedimentation*

#### **Введение**

В последние годы внимание исследователей привлекают коллоидные системы на основе липидов, такие как наноэмульсии, твердые липидные наночастицы (ТЛН), липосомы и др. [1]. Наноструктурированные липидные носители (НЛН) представляют собой водную дисперсию наночастиц, состоящих из твердого и жидкого липидов, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ). Использование таких систем позволяет преодолеть такие недостатки, как низкая грузочная способность по отношению к лекарственному веществу и его неконтролируемое высвобождение [2, 3]. Включение жидкого липида в твердую матрицу частицы приводит к образованию разупорядоченной кристаллической структуры или аморфной фазы и увеличивает емкость носителей по отношению к активному компоненту [2]. Помимо этого, НЛН обладают тем же достоинством, что и ТЛН: возможность доставки липофильных лекарственных средств [3, 4]. Использование биосовместимых и биodeградируемых липидов и стабилизация липидных частиц неионогенными ПАВ обеспечивают низкую токсичность носителей [5]. Однако основным недостатком таких систем является их термодинамическая неустойчивость, что при низкой кинетической стабильности приводит к агрегации частиц и последующему расслаиванию дисперсий [1, 3]. Исследование факторов,

оказывающих влияние на стабильность НЛН, позволит создать дисперсии высокоустойчивых липидных наночастиц в качестве носителей лекарственных веществ.

В работе рассмотрено влияние концентрации ПАВ и жидкого липида в составе наночастиц на агрегативную, седиментационную устойчивость и  $\zeta$ -потенциал НЛН с углеводородным маслом (УВМ) и парафином.

#### **Экспериментальная часть**

НЛН получали методом температурной инверсии фаз. В качестве дисперсионной среды использовали физиологический раствор (0,15 М NaCl), в качестве дисперсной фазы – смесь УВМ и парафина, содержание которых в системе составляло 25 об.%. Для стабилизации дисперсий применяли смесь неионогенных ПАВ Tween 60 и Span 60. Агрегативную и седиментационную устойчивость, а также электрокинетический потенциал наночастиц исследовали, варьируя содержание УВМ в липидной фазе от 0 до 80 мас.%. Концентрацию ПАВ изменяли с 12,5 до 15 об.%.

Размеры НЛН и их  $\zeta$ -потенциал определяли методом динамического светорассеяния и измерением электрофоретической подвижности частиц, соответственно, с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern). Исследование седиментационной устойчивости осуществляли путем анализа светопропускания и обратного светорассеяния

монохромного излучения (Multiscan MS 20, DataPhysics).

Концентрация УВМ в липидной фазе слабо влияла на размер частиц: средний диаметр наночастиц изменялся в пределах погрешности измерений и составлял  $32 \pm 7$  нм (в системах с содержанием ПАВ 12,5 об.%) и  $28 \pm 4$  нм (в системах с содержанием ПАВ 15 об.%). НЛН с концентрацией ПАВ 12,5 об.% имели тримодальное распределение частиц по размерам, при этом в системах, содержащих 0-40 мас.% УВМ, преобладали агрегаты (рис. 1а). Увеличение содержания жидкого липида до 80 мас.% способствовало повышению объемной доли отдельных частиц в системах (рис. 1а).

Дисперсии, стабилизированные Span 60 и Tween 60 с концентрацией 15 об.%, также имели тримодальное распределение частиц по размерам (рис. 1б). Однако в отличие от образцов с 12,5 об.% ПАВ, в данных системах, вне зависимости от концентрации УВМ, объемная доля частиц преобладала над содержанием агрегатов (рис. 1б).

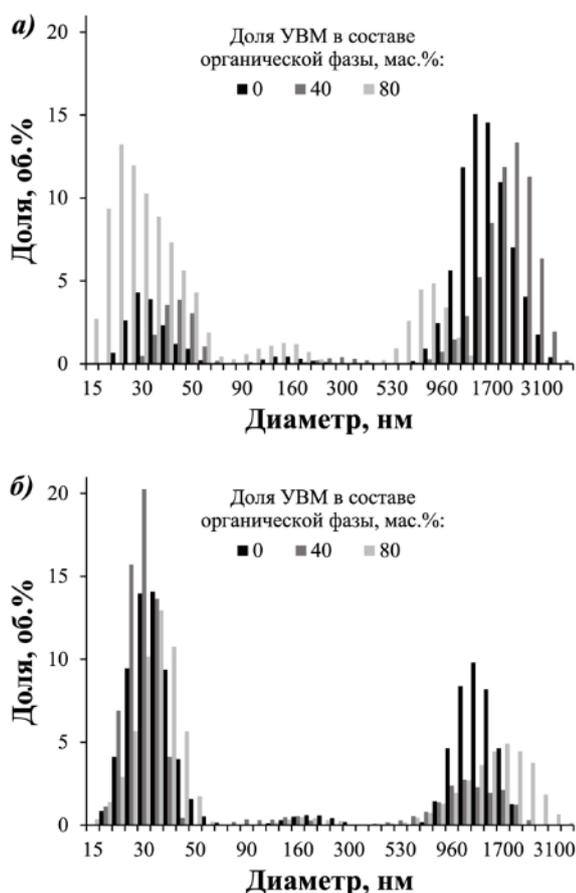


Рис. 1. Распределения по размерам НЛН, содержащих 0-80 мас.% УВМ в липидной фазе, стабилизированных Span 60 и Tween 60 с концентрацией 12,5 (а) и 15 об.% (б)

В течение 14 сут с момента получения всех исследованных систем, вне зависимости от количества УВМ, средний диаметр частиц практически не изменялся.

Электрокинетический потенциал НЛН был от  $(1,1 \pm 0,3)$  до  $(-4,3 \pm 0,8)$  мВ (Таблица 1).

Таблица 1. Значения  $\zeta$ -потенциала НЛН различного состава

| Доля УВМ, мас.% | $\zeta$ -потенциал НЛН с концентрацией ПАВ 12,5 об.%, мВ | $\zeta$ -потенциал НЛН с концентрацией ПАВ 15 об.%, мВ |
|-----------------|--|--|
| 0               | $-1,6 \pm 0,5$   | $-1,1 \pm 0,3$   |
| 20              | $-1,2 \pm 0,3$   | $-2,9 \pm 0,9$   |
| 40              | $-1,6 \pm 0,5$   | $-2,7 \pm 0,6$   |
| 60              | $-2,1 \pm 0,4$   | $-1,5 \pm 0,5$   |
| 80              | $-2,7 \pm 0,3$   | $-4,3 \pm 0,8$   |

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности обратного светорассеяния от высоты столба дисперсии, содержащей 20 мас.% жидкого липида и стабилизированной Span 60 и Tween 60 с концентрацией 15 об.%, в разные моменты времени.

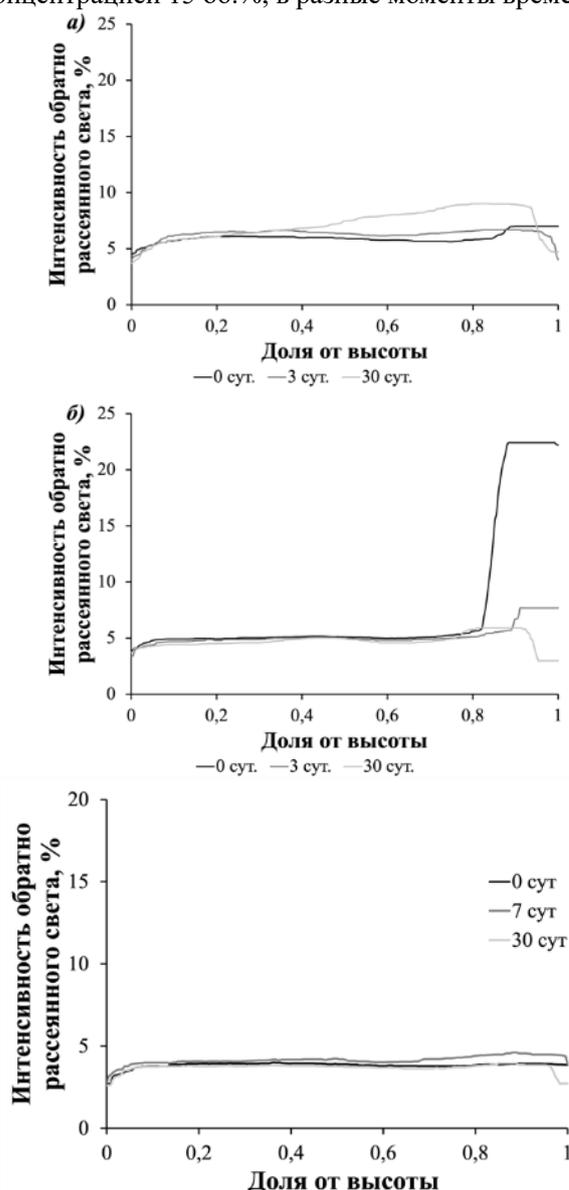


Рис. 2. Интенсивность обратного светорассеяния по высоте столба дисперсии НЛН, содержащей 20 мас.% УВМ в липидной фазе и стабилизированной Span 60 и Tween 60 с концентрацией 15 об.%, с течением времени

Интенсивность обратного светорассеяния по высоте столба дисперсии НЛН с течением времени для всех остальных образцов выглядело аналогично кривым, показанным на рис. 2. Следовательно, изменение количества УВМ в системах не оказывало существенного влияния на седиментационную устойчивость дисперсий НЛН.

#### **Заключение**

Таким образом, показано, что увеличение концентраций УВМ в дисперсиях НЛН не оказывает существенного влияния на средний диаметр частиц. Включение в состав НЛН, стабилизированных 12,5 об.% Span 60 и Tween 60, 0-40 мас.% жидкого липида практически не влияет на распределение липидных наночастиц по размерам, однако, повышение концентраций УВМ в липидной фазе до 80 мас.%, а Span 60 и Tween 60 до 15 об.% приводит к снижению объемной доли агрегатов в системе. При этом изменение концентраций УВМ не оказывает существенного влияния на седиментационную устойчивость дисперсий НЛН.

#### **Список литературы**

1. Koroleva M.Y., Nagovitsina T. Y., Bidanov D. A. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. – 2016. – Vol. 2 (4). – P. 233-239.
2. Кочетков А.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Влияние состава наноструктурированных липидных наночастиц со стеариновой кислотой и углеводородным маслом на их дисперсность и реологические свойства // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – №-9 (244). – С. 32-34.
3. Khosa A., Reddi S., Saha R. N. Nanostructured lipid carriers for site-specific drug delivery // Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2018. – Vol. 103. – P. 598-613.
4. Широких А. Д., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Твердые липидные наночастицы со стеариновой кислотой, стабилизированные стеаратом иттрия // Труды Кольского научного центра РАН. – 2021. – Т. 12. – №-2 (5). – С. 282-284.
5. Широких А. Д., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Влияние стеарата алюминия на стабильность наноэмульсий на основе углеводородного масла с Tween 60 и Span 60 // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 8. – С. 115-117.

УДК 544.77.052.12

Маринец Е.А., Гурулева Ю.И., Широких А.Д., Королева М.Ю.

### **Влияние лиофилизации на дисперсность наноструктурированных липидных частиц**

Маринец Екатерина Анатольевна – студент 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева; marinetskaterina.F@yandex.ru;

Гурулева Юлия Ивановна студент 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

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

125047 Москва, Миусская пл., д. 9.

*Рассмотрено влияние лиофилизации на агрегативную устойчивость дисперсий наноструктурированных липидных частиц со стеариновой кислотой и углеводородным маслом, стабилизированных Tween 60 и Span 60. Выявлено, что после лиофилизации происходило незначительное укрупнение частиц. Увеличение доли стеариновой кислоты в составе дисперсной фазы не приводило к увеличению размеров частиц.*

*Ключевые слова: наноэмульсии, наноструктурированные липидные наночастицы, твердые липидные наночастицы, поверхностно-активные вещества, лиофильная сушка.*

### **INFLUENCE OF FREEZE-DRYING ON THE DISPERSION OF NANOSTRUCTURED LIPID PARTICLES**

Marinets E.A., Guruleva Yu.I., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

*The influence of freeze-drying on aggregation stability of the dispersions of nanostructured lipid particles with stearic acid and paraffin oil stabilized with Tween 60 and Span 60 was studied. The size of lyophilized particles slightly increased compared to freshly prepared ones. The increasing amount of stearic acid in the dispersed phase did not lead to coarsening of the particle dispersions.*

*Key words: nanoemulsions, nanostructured lipid particles, solid lipid nanoparticles, surfactants, freeze-drying.*

В настоящее время разработка способов адресной доставки лекарственных средств остаётся острой проблемой, так как многие активные вещества имеют гидрофобную природу и для их эффективной доставки требуется инкапсулирование в носители. Некоторые лекарственные средства не могут проникать через клеточные мембраны, что затрудняет их доставку в орган-мишень, как следствие, их концентрация в пораженных тканях может быть недостаточной, а повышение дозировки может оказывать токсическое действие на организм и приводить к нежелательным побочным эффектам. Использование наноразмерных липидных носителей лекарственных веществ дает возможность преодолеть эти ограничения. Благодаря малому размеру частицы могут обеспечивать пролонгированную циркуляцию в кровотоке и удержание в необходимых органах. Наноэмульсии (НЭ), твёрдые (ТЛН) и наноструктурированные липидные наночастицы (НЛН) на основе стеариновой кислоты и углеводородного масла способны инкорпорировать липофильные молекулы лекарственных веществ, а благодаря использованию неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), эти системы обладают низкой токсичностью, высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью [1]. Известно, что ТЛН мало устойчивы к перекристаллизации, в следствие чего наблюдается неконтролируемое высвобождение активного вещества и укрупнение частиц [2]. Включение жидкого липида приводит к образованию

разупорядоченной кристаллической структуры, поэтому комбинирование в составе НЛН твердых и жидких липидов способствует увеличению устойчивости частиц к перекристаллизации и агрегации, что позволяет избежать преждевременного вытеснения лекарственного вещества [3]. Лيوфилизация дает возможность перевести системы в твердое агрегатное состояние без применения повышенных температур, что увеличивает их срок хранения, однако, в процессе лиофилизации может усиливаться агрегация, а также происходить разрушение структуры липидных частиц.

Целью данного исследования являлось изучение влияния лиофилизации на дисперсность наноструктурированных липидных наночастиц, стабилизированных неионогенными ПАВ – Tween 60 и Span 60.

НЭ и дисперсии ТЛН и НЛН с различным соотношением углеводородного масла и стеариновой кислоты получали методом температурной инверсии фаз [4]. Для этого смесь компонентов нагревали и резко охлаждали на ледяной бане с одновременным перемешиванием. Системы стабилизировали ПАВ – Tween 60 и Span 60 в количестве 15 об.% [5]. В качестве водной фазы использовали физиологический раствор (0,15 М NaCl). После получения системы замораживали и высушивали в лиофильной сушилке FreeZone 1L (Labconco) при пониженном давлении и температуре, затем редиispersировали в бидистиллированной воде. Размеры частиц определяли методом динамического

светорассеяния с помощью ZetaSizer Nano ZS (Malvern).

Распределения частиц по размерам имели бимодальный характер. На гистограммах присутствовали пики, соответствующие одиночным частицам и их агрегатам. Размер капель НЭ с углеводородным маслом до сушки составлял  $25 \pm 5$  нм, после сушки наблюдалось незначительное укрупнение капель до  $30 \pm 5$  нм (рис. 1а). Также в высушенной и редиспергированной системе наблюдалось образование агрегатов  $400 \pm 100$  нм. Размер ТЛН, состоящих из стеариновой кислоты, до лиофилизации составил  $25 \pm 5$  нм, а после сушки и редиспергирования –  $35 \pm 5$  нм (рис. 1б). Также наблюдалось увеличение размеров агрегатов с  $250 \pm 50$  нм до  $400 \pm 100$  нм.

У дисперсий с массовой долей стеариновой кислоты 0,2 в составе органической фазы размер частиц до лиофилизации составил  $35 \pm 5$  нм и

увеличился до  $45 \pm 5$  нм после лиофилизации, а размер агрегатов – с  $400 \pm 100$  нм до  $500 \pm 100$  нм (рис. 2а). Увеличение массовой доли стеариновой кислоты до 0,4 не приводило к укрупнению отдельных частиц (рис. 2б). Однако наблюдалось укрупнение агрегатов:  $350 \pm 100$  нм до сушки и  $400 \pm 50$  нм после сушки.

Размер ТЛН с массовой долей стеариновой кислоты 0,6 составлял  $25 \pm 5$  нм до сушки, диаметр которых после лиофилизации и редиспергирования составлял  $35 \pm 5$  нм. Размер агрегатов при этом увеличивался с  $250 \pm 50$  нм до  $400 \pm 100$  нм после сушки (рис. 3а). Увеличение массовой доли стеариновой кислоты до 0,8 в составе органической фазы способствовало повышению дисперсности – размер частиц составил  $25 \pm 5$  нм до сушки и  $30 \pm 5$  нм после сушки. Размер образовавшихся агрегатов составил  $400 \pm 100$  нм и не изменялся после лиофилизации (рис. 3б).

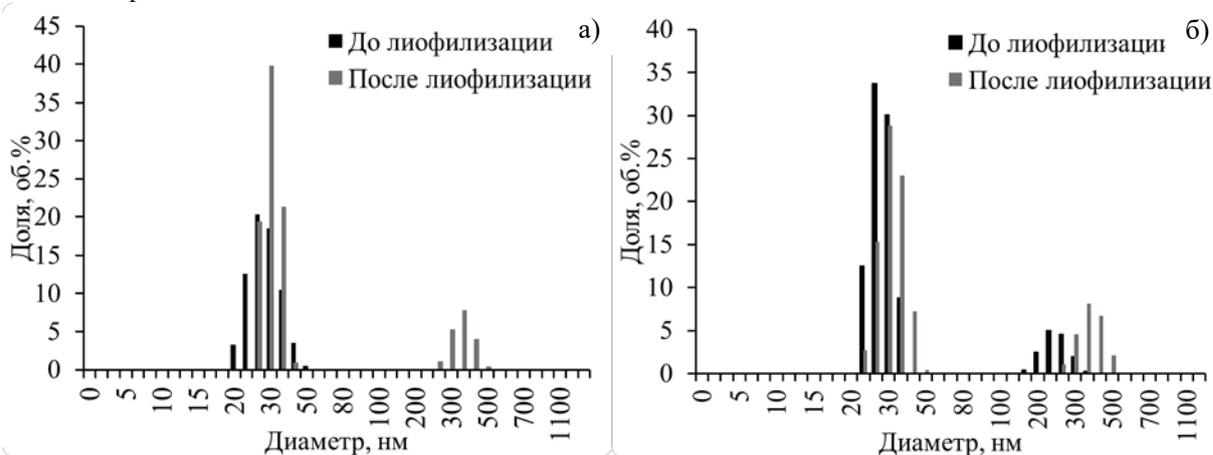


Рис. 1. Распределения капель НЭ (а) и ТЛН (б) по размерам до и после лиофилизации

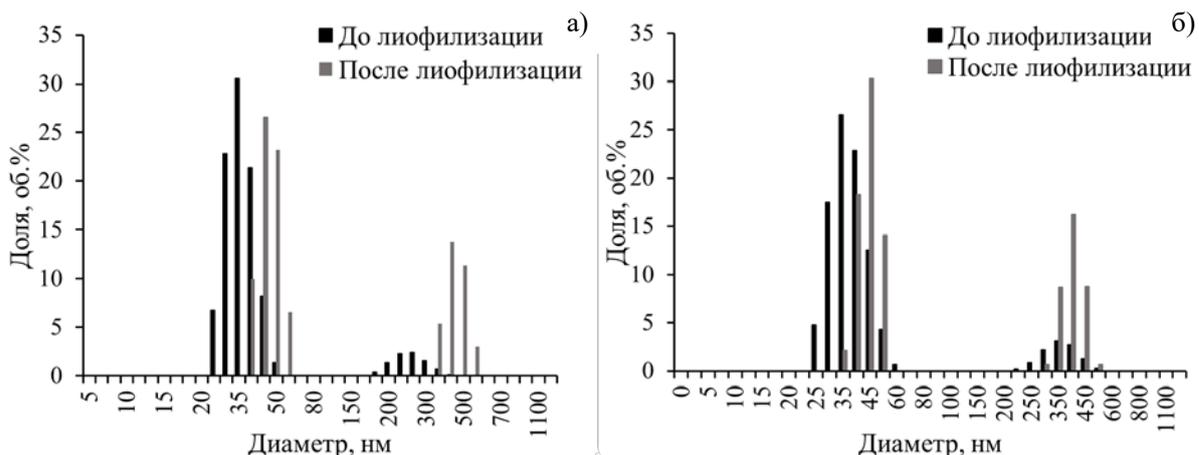


Рис. 2. Распределения по размерам НЛН с массовой долей стеариновой кислоты 0,2 (а) и 0,4 (б) в составе органической фазы до и после лиофилизации

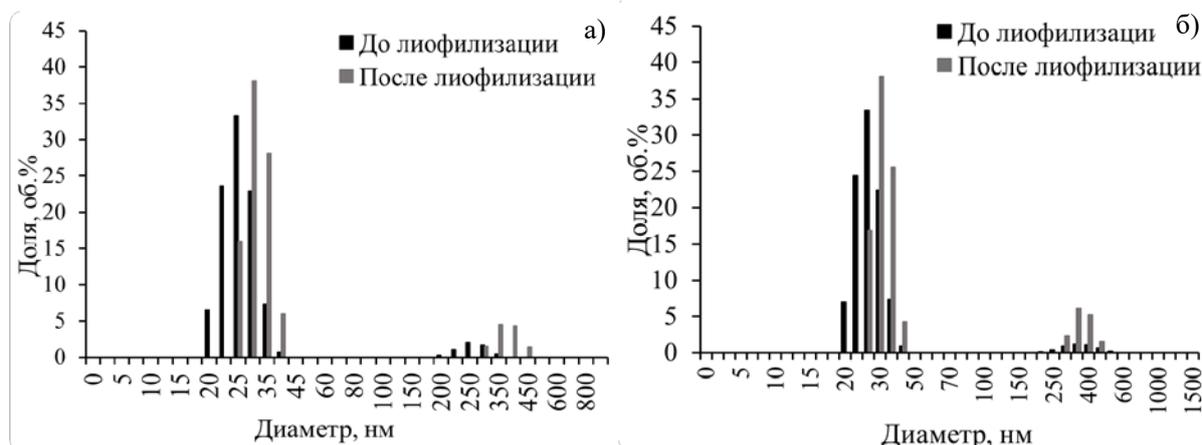


Рис 3. Распределения по размерам НЛН с массовой долей стеариновой кислоты 0,6 (а) и 0,8 (б) в составе органической фазы до и после лиофилизации

После лиофильной сушки НЭ, дисперсий НЛН и ТЛН практически не происходило укрупнение отдельных частиц (рис. 4).

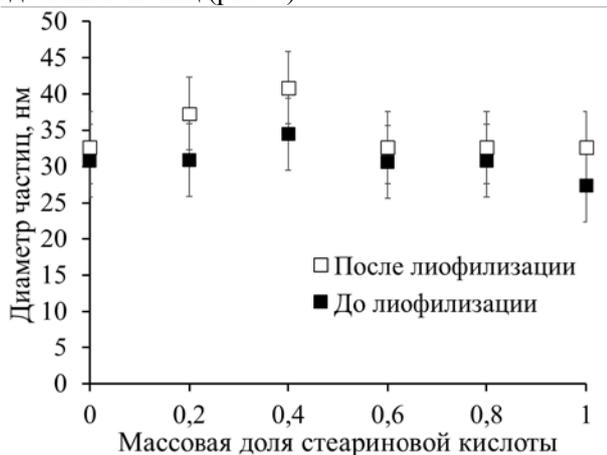


Рис 4. Зависимости размеров липидных наночастиц до и после лиофилизации от массовой доли стеариновой кислоты в составе органической фазы

Таким образом, увеличение доли твердого липида не приводило к существенному изменению размеров НЛН со стеариновой кислотой и углеводородным маслом. После лиофилизации и последующего редиспергирования практически не наблюдалось укрупнение частиц.

### Список литературы

1. Shirokikh A.D., Anikina V.A., Zamyatina E.A., Mishchenko E.V., Koroleva M.Y., Ivanov V.K., Popova N.R. Bioavailability of nanoemulsions modified with curcumin and cerium dioxide nanoparticles // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* – 2023. – Vol. 14 (1). – P. 89-97.
2. Gordillo-Galeano A., Mora-Huertas C. Solid lipid nanoparticles and nanostructured lipid carriers: A review emphasizing on particle structure and drug release // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2018. – P. 5-6.
3. Кочетков А.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Влияние состава наноструктурированных липидных наночастиц со стеариновой кислотой и углеводородным маслом на их дисперсность и реологические свойства // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2021. – Т. 35. – № 9 (244). – С. 32-34.
4. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 20 (15). – P. 10369-10377.
5. Королева М.Ю., Наговицына Т.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Прямые наноземulsionи, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // *Бутлеровские сообщения.* – 2014. – Т. 38. – № 4. – С. 119–125.

УДК 544.77

Мишина Е.С., Ложечко Е.А., Мурашова Н.М.

### **Влияние температуры на кинетику химического полирования нержавеющей стали с помощью микроэмульсии, содержащей соляную кислоту**

Мишина Елизавета Сергеевна – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; mishinaliza@gmail.com

Ложечко Екатерина Андреевна – студент 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна – доктор химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

*В статье изучено влияние температуры на кинетику химического полирования нержавеющей стали марки 08X18N10 с помощью обратной микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – водный раствор соляной кислоты. Показано, что для достижения наибольшего снижения шероховатости поверхности процесс стоит проводить при температуре 60°C в течение 10 минут.*

*Ключевые слова:* обратная микроэмульсия, наноструктурированные среды, химическое полирование, нержавеющая сталь.

### **The effect of temperature on the kinetics of chemical polishing of stainless steel with a microemulsion containing hydrochloric acid**

Mishina E.S.<sup>1</sup>, Lozhechko E.A.<sup>1</sup>, Murashova N.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article studies the effect of temperature on the kinetics of chemical polishing of AISI 304 stainless steel with reverse microemulsion in the system sodium dodecyl sulfate – butanol-1 – kerosene – aqueous hydrochloric acid solution. It is shown that to achieve the greatest reduction of surface roughness, the process should be carried out at a temperature of 60°C for 10 minutes.*

*Key words:* reverse microemulsion, nanostructured media, chemical polishing, stainless steel.

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые прозрачные дисперсии масла, воды, стабилизированные поверхностно-активным веществом или веществами. Диаметр их капель лежит в диапазоне от нескольких до десятков нанометров. Микроэмульсии являются перспективными средами для различных процессов химической технологии, например для синтеза наночастиц, жидкостной экстракции, полимеризации, каталитических процессов и др. [1]. Обратные микроэмульсии («вода в масле») как среды, способные взаимодействовать с твёрдой фазой, можно применять с целью усовершенствования различных технологических процессов, например, химического полирования металлов. Химическое полирование металлов ещё с двадцатого века позволяет эффективно обрабатывать поверхность изделий сложной формы, имеющих внутренние полости и труднодоступные для механического полирования участки. Для этого металлическую деталь погружают в ванну с активным реагентом, растворяющим металл: концентрированным раствором кислоты. При этом толщина снимаемого слоя металла не регулируется и качество поверхности после процедуры не самое высокое [2].

Главное отличие микроэмульсионного полирования от традиционного способа – локализация активного реагента внутри капель обратной микроэмульсии. Это позволяет снизить его суммарную концентрацию в полирующей жидкости, из-за чего процесс растворения металла проходит медленнее, чем при реакции с водным раствором реагента. Благодаря этому появляется возможность более точного контроля процесса, что является основным преимуществом химического полирования металлов с помощью обратной

микроэмульсии. Доступ капель микроэмульсии к углублениям на поверхности металла затруднен вследствие диффузионных ограничений: коэффициенты диффузии вещества в молекулярном растворе на два порядка величин выше, чем для вещества, локализованного в каплях микроэмульсии. В таком случае капли микроэмульсии в основном будут взаимодействовать с выступающими частями поверхности, что приведет к преимущественному растворению выступов и снижению средней шероховатости [3].

Для химического полирования алюминия была предложена микроэмульсия Д2ЭГФNa – керосин – водный раствор соляной кислоты, с помощью которой удалось добиться снижения шероховатости алюминиевой фольги на 48%. Также было показано, что к снижению шероховатости приводит использование именно наноструктурированной среды. Ни одно сочетание используемых в работе компонентов, которое не образует микроэмульсию, не смогло существенно снизить среднюю шероховатость поверхности алюминиевой фольги [3].

Ранее была изучена возможность применения обратной микроэмульсии додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – водный раствор соляной кислоты для химического полирования нержавеющей стали марки 08X18N10. Процесс проводился при температуре 60 °С без механического перемешивания. Было показано, что оптимальная концентрация соляной кислоты в водных каплях микроэмульсии составляет 0,3 моль/л [4].

Цель данной работы: изучить влияние температуры на кинетику химического полирования нержавеющей

стали марки 08X18H10 с помощью обратной микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащей соляную кислоту.

Для приготовления микроэмульсии в бьюксе емкостью 50 мл смешивали рассчитанное количество додецилсульфата натрия, бутанола-1, керосина и водной фазы, которая представляла из себя водный раствор соляной кислоты с концентрацией 0,3 моль/л, и перемешивали компоненты до полного растворения твёрдых частиц додецилсульфата натрия.

Процесс химического полирования проводили путем погружения пластинки стали в микроэмульсию при температурах 40-80°C в течение времени от 2 до 25 минут при механическом перемешивании 70 об/мин. После полирования поверхность стали очищали от компонентов микроэмульсии последовательным промыванием в ацетоне, водном растворе соды 20 г/л и кипящей воде в течение 15 минут.

Поверхность стали анализировали на микроинтерферометре МИИ-4 и по полученным интерферограммам рассчитывали среднее арифметическое отклонение профиля Ra и наибольшую высоту профиля Rz.

Для изучения влияния температуры на кинетику химического полирования нержавеющей стали микроэмульсией был проведен ряд экспериментов по полированию при температурах 40, 60 и 80°C. Каждые 5 минут пластинка стали вытаскивалась из полирующей жидкости и промывалась для измерения среднего арифметического отклонения профиля (Ra) и наибольшей высоты профиля (Rz). По результатам эксперимента определялись изменения среднего арифметического отклонения профиля (рис. 1) и наибольшей высоты профиля (рис. 2).

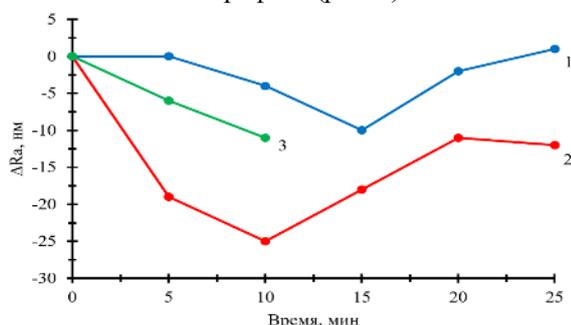


Рис.1 Зависимость изменения среднего арифметического отклонения профиля ( $\Delta Ra$ ) от времени полирования при температурах: 1 – 40°C, 2 – 60°C, 3 – 80°C.

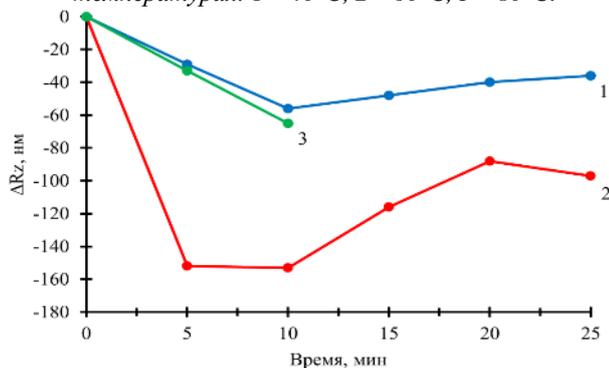


Рис.2 Зависимость изменения наибольшей высоты профиля ( $\Delta Rz$ ) от времени полирования при температурах: 1 – 40°C, 2 – 60°C, 3 – 80°C.

Начальные значения Ra и Rz для исследованных пластинок составляли  $93 \pm 9$  нм и  $546 \pm 38$  нм для эксперимента при 40°C,  $102 \pm 7$  нм и  $598 \pm 13$  нм для эксперимента при 60°C и  $97 \pm 7$  нм и  $523 \pm 41$  нм для эксперимента при 80°C. Погрешность измерения Ra и Rz не превышала 10% и 9% соответственно, и только в случае растравливания поверхности погрешность для Ra была 20 %.

Для полирования при температуре 40 ° C значительного снижения среднего арифметического отклонения профиля удалось достичь лишь спустя 10 минут проведения процесса. Максимальное снижение средней шероховатости поверхности было достигнуто спустя 15 минут полирования, оно составляла 10,8 % от начального значения; в дальнейшем наблюдалось увеличение среднего арифметического отклонения профиля, что может быть связано с растравливанием поверхности. Максимального снижения наибольшей высоты профиля удалось достичь за 10 минут полирования, оно составляла 10,3 % от начального значения; затем происходило увеличение параметра с течением времени. Можно предположить, что первые 10 минут капли обратной микроэмульсии взаимодействуют в основном с крупными выступами на поверхности металла, затем идёт растворение более мелких выступов, о чём свидетельствует снижение средней шероховатости спустя 15 минут проведения процесса, далее выравнивание мелких выступов идёт менее активно или не идёт вообще и не компенсирует рост крупных высот профиля. Значение среднего арифметического отклонения профиля после 25 минут полирования превысило начальное.

Процесс полирования при температуре 60 °C идёт более активно: уже в первые 5 минут происходит быстрая реакция капель водной фазы микроэмульсии с крупными выступами поверхности стали, о чём говорит сильное снижение наибольшей высоты профиля. Следующие пять минут взаимодействие реагента идёт преимущественно с мелкими выступами: значение среднего арифметического отклонения профиля снижается после 10 минут полирования, а значение наибольшей высоты профиля остается неизменным. Далее наблюдается рост наибольших высот поверхности, что отражается на обоих параметрах. Мелкие выступы поверхности если и продолжают уменьшаться, то незначительно, и не могут компенсировать увеличение крупных выступов.

Для полирования при температуре 80 ° C наблюдалось постепенное одновременное снижение средней шероховатости и наибольшей высоты профиля с течением времени в течение первых 10 минут. Это может говорить как об одновременном взаимодействии капель микроэмульсии и с крупными, и с мелкими выступами, так и об активном растворении только крупных выступов, что отражается и на значении среднего арифметического отклонения профиля. Стоит отметить, что после 10 минут эксперимента микроэмульсия помутнела и расслоилась, поэтому продолжить эксперимент с ней не удалось. Это можно объяснить тем, что с ростом температуры область существования обратной микроэмульсии может

сужаться. Тогда добавление даже небольшого количества соли, в данном случае хлорида железа, который преимущественно образуется при реакции стали с соляной кислотой, приводит к её разрушению – помутнению и расслаиванию.

В ходе эксперимента было определено, что наибольшего снижения среднего арифметического отклонения и наибольшей высоты профиля поверхности нержавеющей стали удалось достичь при полировании микроэмульсией в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – водный раствор соляной кислоты в течение 10 минут при перемешивании 70 об/мин и температуре 60°C.

Для уточнения времени проведения процесса полирования при выбранных выше условиях была более подробно изучена его кинетика. Был проведен повторный эксперимент по полированию при температуре 60°C, каждые 2 минуты пластинка стали вытаскивалась из полирующей жидкости и промывалась для измерения среднего арифметического отклонения профиля (Ra) и наибольшей высоты профиля (Rz). По результатам эксперимента определялись изменения среднего арифметического отклонения профиля (рис. 3) и наибольшей высоты профиля (рис. 4). Начальные значения Ra и Rz были  $98 \pm 10$  нм и  $548 \pm 32$  нм соответственно. Погрешность измерения Ra и Rz не превышала 10% и 12% соответственно.

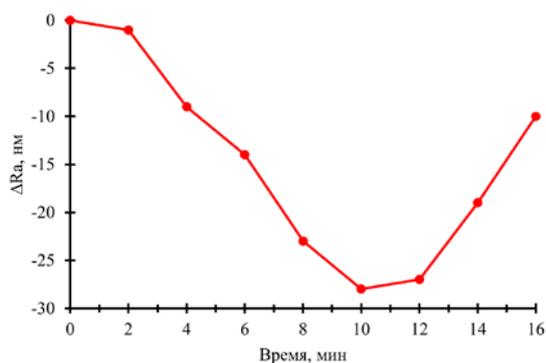


Рис.3 Зависимость изменения среднего арифметического отклонения профиля ( $\Delta Ra$ ) от времени полирования при температуре 60°C.

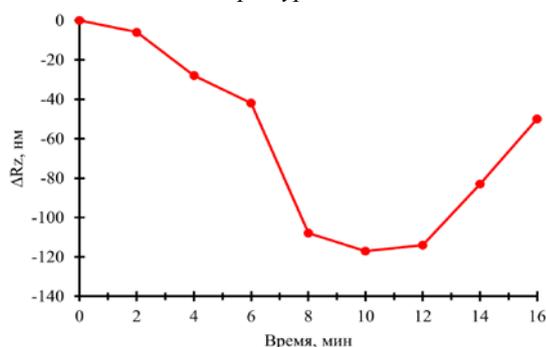


Рис.4 Зависимость изменения наибольшей высоты профиля ( $\Delta Rz$ ) от времени полирования при температуре 60°C.

Результаты эксперимента также показали, что первые 10 минут процесса капли обратной микроэмульсии взаимодействуют с крупными выступами на поверхности стали, растворяя их, о чём свидетельствует постепенное снижение наибольшей

высоты профиля, особенно активно реакция идёт после 6 минут полирования. Можно предположить, что после 8 минут полирования растворяются преимущественно мелкие выступы: наибольшая высота профиля практически не меняется, в то время как среднее арифметическое отклонение профиля продолжает снижаться. После 10 минут проведения процесса оба параметра начинают увеличиваться, что можно объяснить ростом крупных выступов – началом процесса травления поверхности. Особенно активно процесс идёт после 12 минут полирования, при этом уменьшение мелких выступов, если и происходит, то не может компенсировать рост крупных высот поверхности нержавеющей стали.

В ходе эксперимента было определено, что для достижения наилучшего результата полирования нержавеющей стали микроэмульсией в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – водный раствор соляной кислоты процесс необходимо проводить в течение 10 минут при температуре 60°C и перемешивании 70 об/мин. В таких условиях достигается снижение средней шероховатости поверхности на 28,6% и снижение наибольшей высоты профиля на 21,4 %. При этом отклонение времени процесса на 2 минуты в большую или меньшую сторону незначительно влияет на результат полирования.

Таким образом, была изучена кинетика химического полирования нержавеющей стали марки 08X18H10 с помощью обратной микроэмульсии додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – водный раствор соляной кислоты при различных температурах и определены оптимальные условия полирования. Процесс рекомендуется проводить при температуре 60°C и перемешивании 70 об/мин в течение 10 минут; при этом средняя шероховатость поверхности снижается на 28,6%, наибольшая высота профиля на 21,4 %.

Полученные результаты помогут разработать новые способы химического полирования нержавеющей стали.

#### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. - 2019. - №6. - С. 64-69.
2. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1987. – 232 с.
3. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2020. – Т. 56. – №. 3. – С. 309-316.
4. Тюлягин П.Е., Мишина Е.С., Полякова А.С., Мурашова Н.М., Мурадова А.Г. Разработка метода химического полирования нержавеющей стали марки 08X18H10 с помощью наноструктурированной среды // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68. – №. 5. – С. 682-693.

УДК 541.182

Хахимов К.Т., Степанова У.А., Аль-Майяхи Х., Мурадова А.Г.

## Тонкоплёночные полимерные наноккомпозиты, содержащие квантовые точки CdSe и CdSe@CdS@ZnS

Хахимов Карим Тимурович – аспирант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; Karim.Khakimov@gmail.com.

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana\_stepanova@mail.ru.

Аль-Майяхи Хайдер Али Насер – аспирант 5-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, gackwile@gmail.com;

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

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

*В настоящей работе были получены тонкоплёночные полимерные наноккомпозиты, содержащие квантовые точки со структурой CdSe и ядро/оболочка/оболочка CdSe@CdS@ZnS. Проведено исследование влияния температуры синтеза, типа и концентрации квантовых точек на оптические свойства композита.*

*Установлены оптимальные температуры синтеза квантовых точек и подтверждена перспективность использования многооболочечных структур в тонкоплёночных полимерных наноккомпозитах.*

*Ключевые слова: ядро/оболочка/оболочка, квантовые точки, фотолюминесценция, полимеры, пленки.*

## CdSe AND CdSe@CdS@ZnS THIN-FILM POLYMER NANOCOMPOSITES

Khakimov K.T.<sup>1</sup>, Stepanova U.A.<sup>1</sup>, Al-Mayakhi H.<sup>1</sup>, Muradova A.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*In this work, thin-film polymer nanocomposites containing CdSe and CdSe@CdS@ZnS quantum dots of the core/shell/shell type were obtained. The effect of the synthesis temperature, shell structure, and quantum dot concentration on the optical properties of the composite was studied. The optimal temperatures for the synthesis of quantum dots have been established, and the prospects for using multishell structures in thin-film polymer nanocomposites have been confirmed.*

*Keywords: core/shell/shell, quantum dots, photoluminescence, polymers, films.*

### Введение

Создание лазеров с перестраиваемой частотой излучения – одно из актуальных направлений в электронике, так как на данный момент единственными наиболее доступными источниками перестраиваемого по частоте света излучения являются лазеры на красителях. Они позволяют осуществлять плавную перестройку длины волны генерируемого излучения в пределах диапазона, определяемого шириной линии флуоресценции. Тем не менее данный тип лазеров имеет ряд недостатков, таких, например, как низкая фотохимическая устойчивость и появление термооптических искажений в результате их работы. Также широкому применению данного типа лазеров мешает наличие жидкой активной среды, содержащей растворители (метанол, толуол, ацетон и др.), в силу её токсичности и огнеопасности [1].

Альтернативой жидким лазерным активным средам на основе красителей могут выступать твердотельные полимерные среды, активированные квантовыми точками [2]. Квантовые точки (КТ) – это уникальные наноструктуры, которые обладают высокой фотостабильностью, что может решить проблему деградации красителя и увеличить время эксплуатации лазерно-активной среды. Квантовым точкам, полученным жидкофазными методами, свойственны высокая степень монодисперсности,

спектральная чистота, а также возможность прямого введения их в матрицу для создания лазерных активных сред.

Квантовые точки (КТ) со структурой ядро-оболочка стали значительным достижением в области фотолюминесценции, при этом особый интерес уделяется гетероструктурам типа I, где возбужденные носители заряда заключены в ядре. В таких нанокристаллах ядро покрыто оболочкой из другого полупроводника с большей шириной запрещенной зоны, наиболее яркими примерами структур типа I являются CdSe/CdS, CdSe/ZnS и т. д. [3]. Создание неорганической оболочки с подобной кристаллической структурой является наиболее распространенной стратегией пассивирования поверхностных дефектов КТ. Такая неорганическая пассивирующая оболочка с большей шириной запрещенной зоны пространственно разделяет электронные и дырочные волновые функции, находящиеся в ядре, от состояний ловушки на поверхности, что приводит к повышению эффективности люминесценции, фотохимической стабильности КТ, увеличению квантового выхода фотолюминесценции [4].

КТ могут быть введены в ряд полимеров (полиметилметакрилат, поливинилхлорид, полистирол, эпоксиполимерные смолы и т.д.) с заранее заданными свойствами: высокой

прозрачностью в спектре возбуждения и генерации излучения и высокой лучевой прочностью. В качестве лазерно-активных сред предпочтение отдается оптически прозрачным полимерам с аморфной структурой, обладающих большой твердостью, теплостойкостью, высоким модулем упругости, а также однородностью, под которой понимается постоянство показателя преломления в объеме материала. Поэтому актуальным направлением будет создание тонкопленочного полимерного нанокompозита на основе квантовых точек, обладающим заданными оптическими свойствами и высокой фотостойкостью.

Таким образом, целью данной работы является получение тонкопленочных полимерных нанокompозитов, содержащих КТ CdSe и CdSe@CdS@ZnS, и исследование их фотолюминесцентных свойств.

### Экспериментальная часть

Квантовые точки CdSe и CdSe@CdS@ZnS были синтезированы методом осаждения в глицерине, который выступал в качестве растворителя и реакционной среды. На первом этапе для синтеза ядра в реакционную смесь, содержащую прекурсор кадмия  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , гидроксид натрия и олеиновую кислоту, быстро вводили водный раствор  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  при температуре синтеза, которая варьировалась от 100 до 150°C. Реакционная смесь выдерживалась при требуемой температуре в течение 15 минут для получения «ядра» требуемого размера.

Наращивание оболочки CdS и ZnS проводилось путём добавления водного раствора тиацетамида различной концентрации по каплям в течение 45 минут при 75°C после растворения в смеси сначала  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а затем ZnCl<sub>2</sub>. Полученные нанокристаллы экстрагировались н-гептаном. Очистка включала в себя пересаживание этанолом и реэкстракцию.

Пленки на основе ПММА, содержащие квантовые точки CdSe и CdSe@CdS@ZnS были сформированы на стеклянных подложках размером 25×25×1,5 мм. Предварительно подложки были тщательно отмыты, высушены и обработаны в кислородной плазме для удаления остатков органических растворителей с поверхности. Затем методом центрифугирования наносился слой из раствора на основе гидролизованного тетраэтоксисилана, улучшающий волноводные и адгезионные свойства. Вязкость раствора подбиралась таким образом, чтобы толщина пленки составляла не менее 200 нм. Пленка из раствора полимера и КТ в толуоле также формировалась методом центрифугирования. Вязкость растворов и скорость вращения центрифуги подбирались таким образом, чтобы толщина активного слоя составляла ~ 2 мкм. Остатки растворителя удалялись термической сушкой в вакууме при температуре 60 °С.

Спектры поглощения образцов снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary 50,

спектры фотолюминесценции снимались с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55, изображения ПЭМ получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. Исследования фотолюминесценции пленочных образцов проводили на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция). Для измерения ФЛ образцов в диапазоне длин волн от 400 до 720 нм с шагом 0,1 нм при возбуждении ксеноновой лампой Ushio UXL-450S/O мощностью 450 Вт. Съемку проводили при комнатной температуре. При регистрации спектров ФЛ геометрия обзора выбиралась таким образом, чтобы уменьшить искажение спектра: угол между направлением падающего на образец пучка возбуждающего излучения и направлением регистрируемой люминесценции был выбран близким к 90°. Обработка спектров ФЛ проводилась в программе OriginPro 8 SR4 (OriginLab Corp., США). Точность установки длины волны ± 0,5 нм, спектральная воспроизводимость ± 0,1 нм.

### Результаты и обсуждение

В работе были получены КТ CdSe и CdSe@CdS@ZnS при температуре от 100 до 150°C. Размер КТ определяли методом ПЭМ. С увеличением температуры синтеза размер КТ CdSe увеличивался с 2,4 до 3,7 нм. Нарастивание оболочки также приводило к увеличению размера нанокристаллов, так для КТ CdSe@CdS@ZnS, синтезированных при 100°C, средний размер составил  $4,7 \pm 1,1$  нм. Полученные нанокристаллы характеризовались высокой степенью монодисперсности и относительно высокой стабильностью.

Для всех полученных нанокристаллов были сняты спектры поглощения и рассчитана ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) методом Тауца. С увеличением количества оболочек ШЗЗ для CdSe, CdSe@CdS и CdSe@CdS@ZnS, соответственно составлял 2,3 эВ, 2,25 эВ и 2,2 эВ. Пик спектра поглощения КТ CdSe с увеличением температуры синтеза сдвигался с 507 до 558 нм. С увеличением количества оболочек пик спектра поглощения сдвигался с 507 до 548 и 562 нм соответственно для КТ CdSe, CdSe@CdS и CdSe@CdS@ZnS.

Для квантовых точек CdSe и CdSe@CdS@ZnS исследовались фотолюминесцентные свойства. Для КТ CdSe, покрытых только молекулами поверхностно-активных веществ, с увеличением температуры синтеза наблюдалось смещение длины волны пика фотолюминесценции с 565 до 515 нм. Однако в спектрах флуоресценции наблюдалась люминесценция дефектов и относительно низкая интенсивность излучения. Пассивация данных нанокристаллов неорганической оболочкой из CdS и ZnS приводила к смещению пиков флуоресценции в красную область с 565 до 626 и 584 нм, соответственно для КТ CdSe, CdSe@CdS и CdSe@CdS@ZnS, увеличению интенсивности флуоресценции почти в 4 раза, а также повышению квантового выхода (рис. 1).

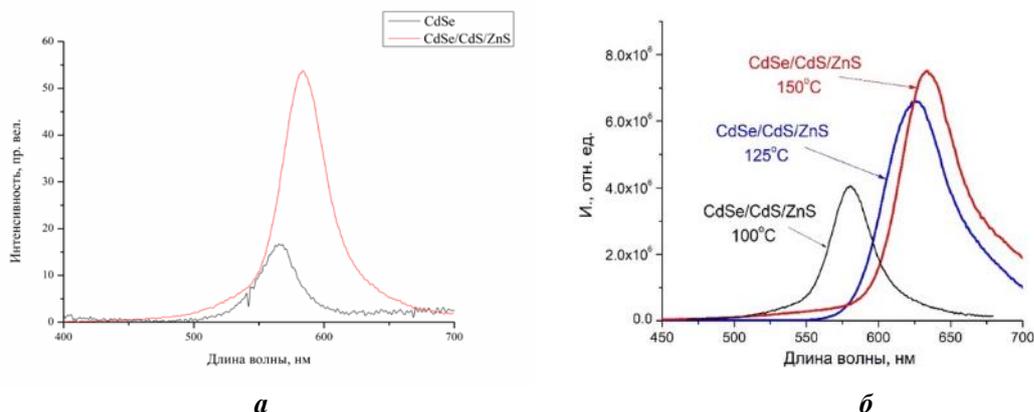


Рис. 1 Спектры фотолуминесценции: а) КТ CdSe и CdSe@CdS@ZnS, полученных при 100 °С; б) КТ CdSe@CdS@ZnS, полученных при различной температуре

В работе были получены полимерные нанокompозиты на основе ПММА, содержащие квантовые точки со структурой ядро CdSe и ядро/оболочка/оболочка CdSe@CdS@ZnS. Для всех полученных нанокompозитов исследовались фотолуминесцентные свойства.

Для нанокompозитов, содержащих КТ CdSe, полученные при 100°C, наблюдалось красное смещение пика фотолуминесценции с 562 до 575 нм при увеличении их концентрации в композите с 0,001 моль/л до 0,01 моль/л. Такое явление связано с агрегацией нанокристаллов полупроводника. Увеличение концентрации КТ CdSe@CdS@ZnS с 0,001 моль/л (образец 1) до 0,005 моль/л (образец 2) приводило к резкому увеличению интенсивности фотолуминесценции. Дальнейшее повышение концентрации КТ до 0,01 моль/л (образец 3) не вносило значительных изменений в свойства композита. Было обнаружено, что увеличение концентрации КТ CdSe@CdS@ZnS не приводит к смещению пика фотолуминесценции нанокompозита, что говорит об агрегационной стабильности полученной системы «КТ-композит» (рис. 2).

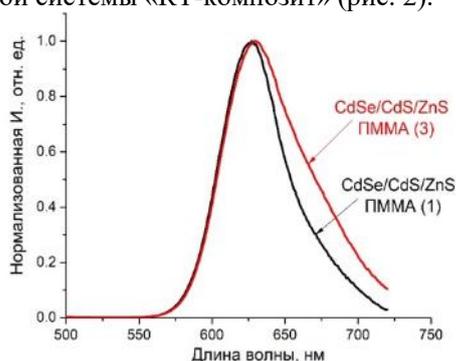


Рис. 2 Нормированные спектры фотолуминесценции нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe@CdS@ZnS, полученные при 125°C

#### Заключение

В данной работе были получены монодисперсные стабильные в атмосфере воздуха полупроводниковые

квантовые точки со структурой ядро/оболочка/оболочка CdSe@CdS@ZnS одностадийным методом синтеза. При наращивании оболочек размер квантовых точек увеличивался с 2,4 нм и до 4,7 нм, при этом ширина запрещенной зоны уменьшалась с 2,3 до 2,2 эВ. Наблюдалось красное смещение длины волны излучения квантовых точек с увеличением количества оболочек, а также увеличение квантового выхода флуоресценции, что было связано с пассивацией поверхности квантовых точек CdSe.

В данной работе были получены тонкопленочные полимерные нанокompозиты, содержащие КТ CdSe и CdSe@CdS@ZnS, и исследованы их оптические свойства. Продемонстрировано влияние концентрации вводимых квантовых точек и температуры синтеза на оптические свойства пленок нанокompозитов на основе ПММА.

#### Список литературы

1. Eichler H.J., Eichler J., Lux O. Dye Lasers // Lasers: Basics, Advances and Applications. Springer Series in Optical Sciences. 2018. V. 220. Springer, Cham. doi:10.1007/978-3-319-99895-4\_8
2. Sakr M.A.S., Gawad S.A.A., El-Daly S.A., Kana M.T.H.A., Ebeid E.M. Laser Behavior of (E, E)-2, 5-Bis [2-(1-Methyl-1H-Pyrrole-2-Yl)] Pyrazine (BMPP) Dye Hybridized with CdS Quantum Dots (QDs) in Sol-Gel Matrix and Various Hosts // Research Journal of Nanoscience and Engineering. 2021. V. 3. No. 2. P. 1 – 12. doi: 10.1007/s00894-021-04876-0.
3. Purcell-Milton F., Visheratina A.K., Kuznetsova V.A., Ryan A., Orlova A.O., Gun'ko Y.K. Impact of Shell Thickness on Photoluminescence and Optical Activity in Chiral CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots // ACS Nano. 2017. V. 11. No. 9. P. 9207 – 9214. doi:10.1021/acsnano.7b04199.
4. Kim Y., Chang J.H., Choi H., Kim Y.-H., Bae W. K., Jeong S. III-V colloidal nanocrystals: control of covalent surfaces // Chemical Science. 2020. V. 11. P. 913 – 922. doi:10.1039/c9sc04290c.

УДК 544.773.32

Кесати Э.Э., Иванова Я.О., Королёва М.Ю.

**Реологические свойства наноэмульсий с альгинатом натрия и κ-каррагинаном в дисперсионной среде**<sup>1</sup>Кесати Элита Эдуардовна, магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: kesatie@mail.ru<sup>2</sup>Иванова Яна Олеговна, младший научный сотрудник лаборатории параллельных вычислений и информационных технологий;<sup>1</sup>Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва 125047, Миусская пл., д. 9.<sup>2</sup>НИИ биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Россия, Москва 119435, ул. Погодинская, д. 10, стр. 8.

*Изучение реологических свойств наноэмульсий с облепиховым маслом, содержащих в дисперсионной среде полисахариды, показало, что в дисперсионной среде наноэмульсий, содержащих 2 мас.% κ-каррагинана происходит образование гелеобразной структуры. Такая структура частично разрушалась под действием сдвиговой нагрузки, однако после ее снятия полностью восстанавливалась с течением времени. Структура гелеобразной сетки в наноэмульсиях, содержащих в дисперсионной среде смесь альгината натрия и κ-каррагинана в массовом соотношении 1:1 и 1:3, была более прочной и эластичной, чем в наноэмульсиях с κ-каррагинаном, а под действием сдвиговой нагрузки не происходило ее необратимого разрушения.*

**Ключевые слова:** наноэмульсия, полисахариды, альгинат натрия, κ-каррагинан, вязкость, гелеобразование

**RHEOLOGICAL PROPERTIES OF NANOEMULSIONS WITH SODIUM ALGINATE AND κ-CARRAGEENAN IN THE AQUEOUS PHASE**Kesati E.E.<sup>1</sup>, Ivanova I.O.<sup>2</sup>, Koroleva M.Y.<sup>1</sup><sup>1</sup>Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup>Orekhovich Institute of Biomedical Chemistry, Moscow, Russian Federation

*The study of the rheological properties of sea buckthorn oil nanoemulsions with polysaccharides showed that a gel-like structure was formed in the aqueous phase of nanoemulsions with 2 wt.% of κ-carrageenan. Such a structure was partially destroyed under shear loading, but it was completely restored without loading over time. The structure of the gel-like network in nanoemulsions with a mixture of sodium alginate and κ-carrageenan in the aqueous phase in a mass ratios of 1:1 and 1:3 was stronger and more elastic than in nanoemulsions with κ-carrageenan, and its irreversible destruction did not occur under shear loading.*

**Keywords:** nanoemulsion, polysaccharides, sodium alginate, κ-carrageenan, rheology, gelation

На сегодняшний день наноэмульсии представляют особый интерес для медицины, как системы, способные инкапсулировать лекарственные и биологически-активные вещества [1, 2]. Наноэмульсии, как правило, кинетически стабильны и не расслаиваются в течение длительного времени [3-6]. Включение полисахаридов, например, κ-каррагинана, в состав дисперсионной среды наноэмульсий приводит к образованию гелеобразной сетки, что способствует увеличению их устойчивости к агрегации и последующей седиментации [7]. Альгинат натрия действует как загуститель, а образование гелеобразной сетки происходит в присутствии ионов кальция за счет химической сшивки полимерных молекул. В данной работе исследовались наноэмульсии, содержащие в дисперсионной среде κ-каррагинан и альгинат натрия, выступающий как гелеобразователь в отсутствии соединений, диссоциирующих с образованием ионов кальция.

Прямые наноэмульсии получали методом температурной инверсии фаз. В качестве

поверхностно-активных веществ была использована смесь Tween 80 и Span 80 с суммарной концентрацией 12,5 об.%. Дисперсная фаза состояла из облепихового масла с концентрацией 25 об.%. Дисперсионная среда представляла собой водный раствор, содержащий 0,15 М хлорида натрия и 2 мас.% κ-каррагинана, альгината натрия или их смеси.

С помощью ротационного вискозиметра Viscotester iQ (Haake) были проведены измерения вязкости, в ходе которых увеличивали скорость сдвига от минимального до максимального значения, потом уменьшали от максимального до минимального. Затем наноэмульсию выдерживали в течение 30 мин и повторяли цикл измерений с увеличением и уменьшением скорости сдвига.

На рис. 1а приведены кривые течения наноэмульсии, содержащей альгинат натрия, из которых видно отсутствие гистерезиса. Во втором и третьем циклах измерений значения вязкости были более высокими, что, наиболее вероятно, связано с агрегацией нанок капель облепихового масла с образованием цепочечных структур в объеме дисперсионной среды.

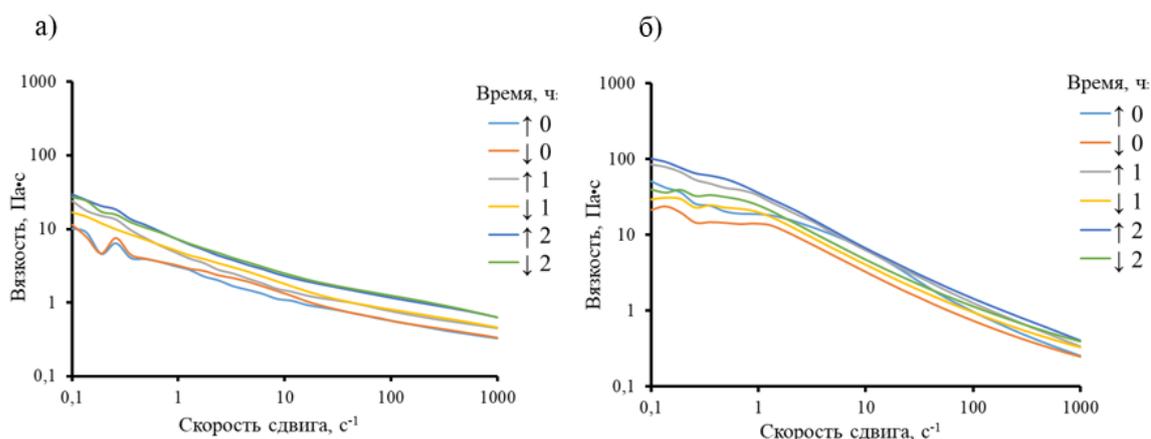


Рис. 1. Кривые течения наноэмульсий облепихового масла с 2 мас.% полисахарида в дисперсионной среде: альгинат натрия (а) и  $\kappa$ -каррагинан (б). Стрелки в легенде обозначают  $\uparrow$  - увеличение и  $\downarrow$  - уменьшение скорости сдвига.

На кривых течения наноэмульсии с  $\kappa$ -каррагинаном сразу же после получения имеется заметный гистерезис, однако с каждым последующим циклом его величина уменьшалась (рис. 1б). Во втором и третьем циклах измерений значение вязкости наноэмульсии также постепенно увеличивалось. Наличие гистерезиса в первом цикле свидетельствует об относительно медленном восстановлении структуры при ее частичном разрушении. После снятия сдвиговой нагрузки с течением времени гелеобразная структура полностью восстанавливалась. Это свойство не характерно для гидрогелей  $\kappa$ -каррагинана, которые необратимо разрушаются при механическом воздействии. По-видимому, в ограниченном пространстве между нанокляпями облепихового масла гелеобразная сетка полисахарида не была сверх разветвленной, и сдвиговая нагрузка не приводила к ее значительному разрушению. Более высокая вязкость во втором и третьем циклах может быть связана, как с образованием разветвленных агрегатов нанокляпель облепихового масла, так и с продолжающимся процессом гелеобразования  $\kappa$ -каррагинана.

Кривые течения наноэмульсий со смесями полисахаридов в дисперсионной среде, показаны на рис. 2. В случае массового соотношения альгината натрия к  $\kappa$ -каррагинану, равного 3:1 (рис. 2а), вязкость наноэмульсии незначительно отличалась от вязкости наноэмульсии, содержащей только альгинат натрия (рис. 1а). Это было обусловлено тем, что концентрации  $\kappa$ -каррагинана было недостаточно для образования гелеобразной сетки в водной фазе наноэмульсии. В данной системе  $\kappa$ -каррагинан наряду с альгинатом натрия выполнял роль загустителя дисперсионной среды.

При массовом соотношении альгината натрия к  $\kappa$ -каррагинану 1:1 и 1:3 вязкость наноэмульсий существенно возрастала (рис. 2б и в) и достигала значений, характерных для наноэмульсий, содержащих только  $\kappa$ -каррагинан (рис. 1б). Это свидетельствует о том, что в дисперсионной среде данных наноэмульсий происходило образование гелеобразной сетки.

Следует отметить, что на кривых течения данных наноэмульсий отсутствовал гистерезис так же, как и в наноэмульсии только с альгинатом натрия. При этом вязкость наноэмульсий была такой же высокой, как и у наноэмульсии, содержащей только  $\kappa$ -каррагинан. Во втором и третьем циклах измерений вязкость наноэмульсий возрастала, но в значительно меньшей степени, чем в наноэмульсиях, содержащих только альгинат натрия или только  $\kappa$ -каррагинан. Это свидетельствует о более быстром структурировании дисперсионной среды в наноэмульсиях, содержащих альгинат натрия и  $\kappa$ -каррагинан в массовом соотношении 1:1 и 1:3. Гелеобразная структура в дисперсионной среде данных эмульсий была эластичной, при воздействии сдвиговой нагрузки не происходило ее необратимого разрушения.

Таким образом, в дисперсионной среде наноэмульсии, содержащей альгинат натрия, не происходило гелеобразования (в отсутствие катионов кальция). В данном случае альгинат натрия действовал как загуститель. В наноэмульсиях с  $\kappa$ -каррагинаном в дисперсионной среде формировалась гелеобразная структура, которая частично разрушалась под действием сдвиговой нагрузки, а потом с течением времени полностью восстанавливалась после прекращения измерения.

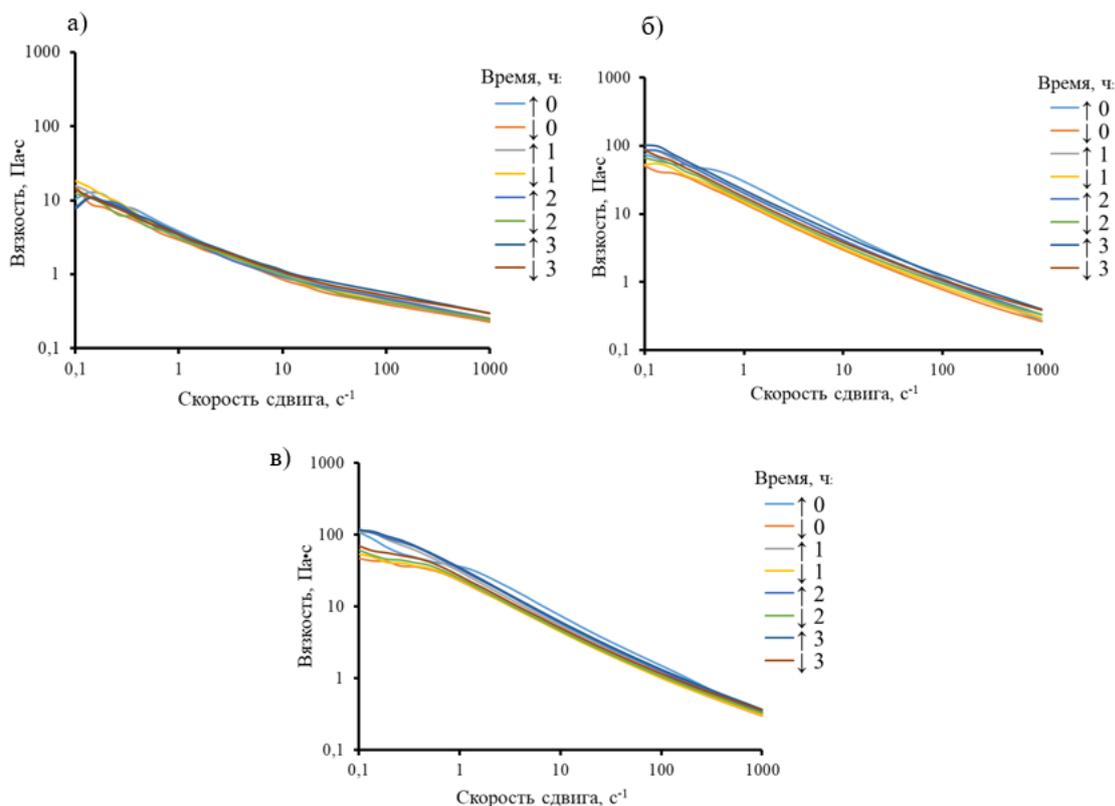


Рис. 2. Кривые течения наноэмульсий облепихового масла с 2 мас.% полисахаридов в дисперсионной среде: смесь альгината натрия и  $\kappa$ -каррагинана в массовом соотношении 3:1 (а), 1:1 (б), 1:3 (в)

Структура гелеобразной сетки в наноэмульсиях, содержащих в дисперсионной среде смесь альгината натрия и  $\kappa$ -каррагинана в массовом соотношении 1:1 и 1:3, была более прочной и эластичной, чем в наноэмульсиях с  $\kappa$ -каррагинаном, а при воздействии сдвиговой нагрузки не происходило ее необратимого разрушения. Кроме того, такие наноэмульсии обладали более мягкой консистенцией, что улучшает их потребительские качества.

#### Список литературы

1. Koroleva M.Y., Yurtov E.V. Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications // Russian Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 81 (1). – P. 21-43.
2. Ivanova Ya.O., Kostromicheva M.M., Ofitserov E.N., Koroleva M.Yu. Nanoemulsions with amaranth and sea buckthorn oils // Colloid Journal. – 2022. -Vol. 84 (1). – P. 31–38.
3. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20 (15). – P. 10369-10377.
4. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications. – 2015. - Vol. 25(5). - P. 389-390.
5. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient technologies. – 2016. - Vol. 2 (4). - P. 233-239.
6. Koroleva M. Y., Yurtov E. V. Ostwald ripening in macro-and nanoemulsions // Russian Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 90 (3). – P. 293-323.
7. Ivanova Ya.O., Kostromicheva M.M., Koroleva M.Yu. Nanoemulsions with sea buckthorn oil and  $\kappa$ -carrageenan // Colloids and Surfaces A. – 2022. – Vol. 647. – P. 129-149.

УДК 541.182

Давыдова А.Е., Королева Т.В., Степанова У.А., Мурадова А.Г.

**Получение нанокomпозиционных частиц состава CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> и исследование их свойств**

Давыдова Александра Евгеньевна - бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, alekca04112000@mail.ru;

Королева Таисия Викторовна - магистр 1 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, TasyaKoroleva@gmail.com;

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana\_stepanova@mail.ru;

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

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

*Перовскитные нанокomпозиционные частицы обладают рядом преимуществ перед нульмерными и трехмерными наночастицами за счет уникального строения и совокупностью достоинств различных модификаций галогенидных перовскитов. В данной работе были получены и исследованы нанокomпозиционные частицы состава CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>.*

*Ключевые слова: перовскит, нанокристаллы, фотолюминесценция.*

**OBTAINING CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> PEROVSKITE QUANTUM DOTS**

Davydova A.E.<sup>1</sup>, Koroleva T. V.<sup>1</sup>, Stepanova U.A.<sup>1</sup>, Muradova A.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*Perovskite nanocomposite particles have a number of advantages over zero-dimensional and three-dimensional nanoparticles due to the unique structure and the combination of advantages of various modifications of halide perovskites. In this work, nanocomposite particles of the composition CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> were obtained and studied.*

*Key words: perovskite, nanocrystals, photoluminescence.*

**Введение**

Металлогалогенные перовскиты привлекают большое внимание благодаря их высокой чистоте цвета, перестраиваемой запрещенной зоне, а также большой и сбалансированной подвижности электронов и дырок. Эти уникальные свойства делают их перспективными в фотоэлектронике, например, в качестве люминофоров для преобразования цвета в диодах, излучающих белый свет, электролюминесцентных материалов в светодиодах и в качестве материалов для лазерных сред.

Основываясь на связности октаэдров [PbX<sub>6</sub>], перовскиты можно разделить на четыре кристаллические структуры, включая трехмерные (3-D), двумерные (2-D), одномерные (1-D) и нульмерные (0-D) решетки [2-7]. Несмотря на превосходные фотолюминесцентные свойства трехмерных перовскитов они все еще подвержены влиянию факторов окружающей среды (тепло, влага УФ-излучение), что делает затруднительным их применение в сфере оптоэлектроники. Нульмерные перовскиты обеспечивают полную изоляцию отдельных октаэдров в кристаллических решетках, что приводит к стабильности, превосходящей стабильность других размерностей. Однако нульмерные перовскиты не обладают фотолюминесценцией, зато они хорошо экранируют трехмерные наночастицы [2,3,4-8]. Создание различных перовскитных композитов, таких как CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>, является очень эффективным способом перекрыть недостатки трехмерных и

нульмерных нанокристаллов и объединить их достоинства. Наночастицы CsPbBr<sub>3</sub> с широкополосной матрицей Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> могут защитить CsPbBr<sub>3</sub> от прямого контакта с окружающей средой, снизить вероятность утечки электронов и улучшить фотолюминесцентные свойства.

Наиболее широко применяемый метод получения перовскитных нанокристаллов с очень высоким квантовым выходом основан на высокотемпературной горячей инъекции. Однако, горячая инъекция - достаточно трудоемкий метод, требующий поддержания высокой температуры, инертной атмосферы и предварительного синтеза прекурсора цезия. Более простой метод синтеза при комнатной температуре не позволяет получить металлогалогенидные перовскиты с высоким КВ ФЛ. [1].

Есть альтернативный метод получения нанокomпозиционных частиц – ультразвуковой. Sonoхимический метод обработки используется для получения металлических наночастиц. В отличие от традиционных источников энергии, таких как тепло, свет и ионизирующее излучение, ультразвуковое облучение отличается продолжительностью, давлением и энергией. Из-за огромного давления и температуры необычайные скорости нагрева и охлаждения (>10<sup>9</sup> K/c), возникающие при схлопывании пузырьков, высоки, а образующиеся струйные потоки жидкости движутся со скоростью ~400 км/ч [9]. Преимущества sonoхимических реакций включают в себя более высокие скорости

реакций, более высокие выходы реакций, эффективное использование энергии, переключение путей реакции, использование неочищенных или технических реагентов, активацию металлов и твердых веществ, повышение реакционной способности реагентов или катализаторов, а также получение дисперсии несмешивающихся жидкостей [10].

Таким образом, целью данной работы является получение и исследование нанокomпозиционных частиц состава  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . В статье также рассмотрены структурные и морфологические особенности наночастиц  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ .

### Экспериментальная часть

Нанокomпозиционные частицы состава  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  были получены сонохимическим методом. Синтез проводили в один этап. Для этого 0,4 ммоль соли  $\text{PbBr}_2$  растворяли в ДМФА и ДМСО с различным соотношением так, чтобы общий объем растворителей составил 6 мл (0/6; 1,5/4,5; 3/3; 4,5/1,5; 6/0). После этого вносили соль  $\text{CsBr}$  в молярном соотношении  $\text{CsBr} / \text{PbBr}_2 = 3,5; 3,7; 4,05$ . Полученный раствор обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин до появления светло-желтоватого осадка.

Перовскитные нанокристаллы собирали центрифугированием при 3500 об/мин в течение 30 мин, затем осадок наносили на предметное стекло.

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

### Результаты и обсуждение

В работе были получены нанокomпозиционные частицы состава  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  с различным соотношением солей-прекурсоров и растворителей. Для исследования микроструктуры нанокomпозитов

были получены ПЭМ-изображения образца с молярным соотношением солей и растворителей 3,7 и 3/3 соответственно. Наблюдалась матричная структура  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  с большим количеством мелких нанокристаллов  $\text{CsPbBr}_3$  со средним размером 21 нм.

Для определения кристаллической структуры и стехиометрии полученных продуктов была проведена порошковая рентгеновская дифракция. Данные подтвердили наличие фазы  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . На дифрактограмме пики были смещены в сторону более высоких энергий связи по сравнению с чистыми фазами  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ , что указывает на образование двухфазной микроструктуры  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ .

Для всех полученных структур исследовались фотолюминесцентные свойства. Полученные нанокomпозитные структуры демонстрировали узкий пик фотолюминесценции около 518 нм. При этом максимальная интенсивность наблюдалась для композиционных частиц с молярным соотношением солей 4,05. Наименьшей интенсивностью обладали структуры с молярным соотношением солей 3,7 (рис. 1А).

Исследовалось влияние соотношения растворителей на фотолюминесцентные свойства. ДМФА эффективно растворяет  $\text{CsBr}$ . Образование композиционной структуры  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  происходило в две стадии и было обусловлено различной растворимостью солей  $\text{CsBr}$  и  $\text{PbBr}_2$ . Растворимость  $\text{CsBr}$  в ДМФА намного ниже, чем растворимость  $\text{PbBr}_2$ . Первая стадия заключалась в растворении  $\text{CsBr}$  и  $\text{PbBr}_2$  в ДМФА и образовании богатой свинцом фазы  $\text{CsPbBr}_3$ . На следующем этапе в раствор вводился ДМСО, который останавливал образование  $\text{CsPbBr}_3$  и способствовал превращению  $\text{CsPbBr}_3$  в  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Образование композиционных частиц происходило, когда на поверхности плохо растворимых нанокристаллов  $\text{CsPbBr}_3$  выращивались нанокристаллы  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ .

Введение ДМСО значительно повышало фотолюминесцентные свойства нанокomпозитов  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  (рис. 1Б). Наиболее интенсивный пик фотолюминесценции наблюдался при соотношении ДМФА/ДМСО равным 1,5/4,5 соответственно и при соотношении солей 3,7.

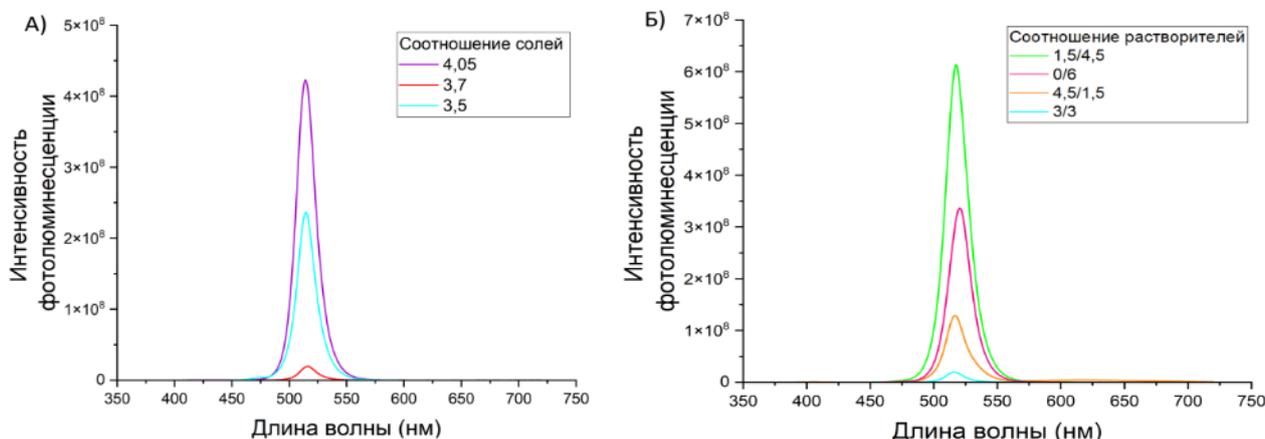


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции нанокomпозиционных структур  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  с различным молярным соотношением солей (А) и растворителей (Б).

### Заключение

В данной работе были получены перовскитные композиционные частицы CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> сонохимическим методом. Частицы обладали матричной структурой, что подтверждалось рентгенофазовым анализом. Увеличение концентрации растворителя ДМСО и соотношения солей значительно увеличивало интенсивность фотolumинесценции. Наиболее интенсивные пики фотolumинесценции наблюдались при соотношении растворителей ДМФА/ДМСО равном 1,5/4,5 и при соотношении солей 4,0/5.

### Список литературы

1. Sun S. Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature // *ACS nano*. – 2016. – Т. 10. – №. 3. – С. 3648-3657.
2. Saidaminov, M. I.; Almutlaq, J.; Sarmah, S.; Dursun, I.; Zhumekenov, A. A.; Begum, R.; Pan, J.; Cho, N.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Pure Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>: Highly Luminescent Zero-Dimensional Perovskite Solids // *ACS Energy Lett.* – 2016. – Т.1. - С. 840-845.
3. Chen, D., Wan, Z., Chen, X., Yuan, Y., Zhong, J. Large-scale room-temperature synthesis and optical properties of perovskite-related Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> fluorophores // *J. Mater Chem.* – 2016. – Т.4. - С. 10646-10653.
4. Rakita, Y., Kedem, N., Gupta, S., Sadhanala, A., Kalchenko, V., Böhm M.L., Kulbak M., Friend, R.H., Cahen, D., Hodes, G. Low-Temperature Solution-Grown CsPbBr<sub>3</sub> Single Crystals and Their Characterization // *Cryst. Growth Des.* – 2016. Т. 16. – С. 5717-5725.
5. Zhang Y. Zero-dimensional Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> perovskite nanocrystals // *J. Physical chemistry lett.* – 2017. – Т. 8. – №. 5. – С. 961-965.
6. Quan L.N. Highly emissive green perovskite nanocrystals in a solid state crystalline matrix // *Adv. Mater.* – 2017. – Т. 29. – №. 21. – С. 1605945.
7. Saidaminov M. I., Mohammed O. F., Bakr O. M. Low-dimensional-networked metal halide perovskites: the next big thing // *ACS Energy Lett.* – 2017. – Т. 2. – №. 4. – С. 889-896.
8. Tsai H. et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells // *Nature*. – 2016. – Т. 536. – №. 7616. – С. 312-316.
9. Xu H., Zeiger B.W., Suslick K.S. Sonochemical synthesis of nanomaterials // *Chem Soc Rev.* – 2013. – Т. 42. – №. 7. – С. 2555-2567.
10. Kwarciak-Kozłowska A., Worwąg M. The Impact of an Ultrasonic Field on the Efficiency of Coke Wastewater Treatment in a Sequencing Batch Reactor // *Energies*. – 2021. – Т. 14. – №. 4. – С. 963.

УДК 544.421.42:536.755

Моторная Ю.А., Мищенко Е.В., Королёва М.Ю.

**Влияние концентрации ПАВ на размер твердых липидных наночастиц из природных восков**

Моторная Юлия Александровна, студентка 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии, juliamot1203@yandex.ru

Мищенко Екатерина Валерьевна, ассистент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия Москва 12504, Миусская пл., д. 9

*В данной работе исследовано влияние концентрации ПАВ на размер твердых липидных наночастиц из природных восков, полученных методом температурной инверсии фаз. Показано, что увеличение уменьшению их среднего размера.**Ключевые слова: твердые липидные наночастицы, пчелиный воск, канделильский воск, воск кассии.***EFFECT OF SURFACTANT CONCENTRATION ON THE SIZE OF SOLID LIPID NANOPARTICLES OF NATURAL WAXES**

Motornaya Y. A., Mishchenko E. V., Koroleva M. Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*In this work, we investigated the effect of surfactant concentration on the sizes of solid lipid nanoparticles of natural waxes prepared by the method of temperature phase inversion. The increase in the concentration of surfactants in the composition of solid lipid nanoparticles from 5 vol.% to 15 vol.% led to a decrease in their average sizes.**Keywords: solid lipid nanoparticles, beeswax, candelilla wax, cassia wax.*

В настоящее время в фармацевтике активно исследуются различные коллоидные липидные системы, в том числе и наноэмульсии [1]. Однако, на данный момент, основными недостатками этих систем являются такие проблемы, как агрегация и раннее высвобождение лекарственных соединений (ЛС) [2-4]. Чтобы преодолеть эти недостатки, в качестве альтернативной системы, применяемой для адресной доставки, могут быть использованы твердые липидные наночастицы (ТЛН) [5,6]. ТЛН обладают низкой токсичностью, высокой биосовместимостью и биодоступностью.

В данной работе было изучено влияние концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) на размер ТЛН из природных восков. В качестве ПАВ использовали смесь Tween 60 и Span 60, суммарная концентрация варьировалась от 5% до 15%. А качестве дисперсионной среды использовался 0,15 М водный раствор NaCl.

Получение дисперсий ТЛН осуществлялось при помощи метода температурной инверсии фаз. Для этого смесь воска, Tween 60, Span 60 и водного раствора NaCl, нагревали выше температуры инверсии фаз. После этого смесь охлаждали при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке до полного остывания. Определение размеров ТЛН осуществляли при помощи метода динамического светорассеяния на приборе Zeta SizerNano (Malvern).

Было исследовано влияние концентрации ПАВ на размер ТЛН из природных восков, а также на агрегативную устойчивость полученных систем. При увеличении концентрации ПАВ от 5 до 15 об.% средний диаметр ТЛН из пчелиного воска уменьшался от 38±5 нм до 12±5 нм. Однако в дисперсиях ТЛН из пчелиного воска, стабилизированных ПАВ с концентрацией 15 об.%, также наблюдалось образование агрегатов

диаметром 58±15 нм. В системе ТЛН с концентрацией ПАВ 10 об. % наблюдалась агрегация частиц на 3 сут с образованием агрегатов размером 79±15 нм. В дисперсии ТЛН с концентрацией ПАВ 5 об.% наблюдалась агрегация частиц на 3 сут со средним размером агрегатов 190±25 нм.

Результаты исследования влияния концентрации ПАВ на размер ТЛН из канделильского воска, показали, что происходило уменьшение среднего диаметра частиц от 900±30 нм до 58±10 нм при увеличении концентрации ПАВ от 5 об.% до 15 об.%, однако дисперсии ТЛН из канделильского воска были нестабильны, что приводило к агрегации. Средний размер частиц при уменьшении концентрации ПАВ до 5 об. % составлял 900±30 нм, на 3 сут наблюдалось образование агрегатов размером 1500±50 нм. При увеличении концентрации ПАВ до 10 об. %, средний размер частиц составлял 60±10 нм, через 24 ч наблюдалась агрегация частиц. Средний диаметр ТЛН, полученных при концентрации ПАВ 12,5 об. %, составлял 12±5 нм, но через сутки происходило образование агрегатов, размером 90±15 нм. Средний диаметр частиц с концентрацией ПАВ 15 об. % сразу после получения составлял 58±10 нм. Через 1 сут средний диаметр частиц увеличивался. В ходе изучения влияния ПАВ на размеры и кинетическую стабильность ТЛН из воска кассии, было выявлено, что при увеличении концентрации ПАВ от 5 об.% до 15 об.% средний размер частиц уменьшался от 300±50 нм до 24±4 нм. После получения ТЛН с концентрацией ПАВ 5 об. % средний диаметр частиц составлял 44±10 нм, однако присутствовал пик агрегатов со средним размером 250±25 нм. На 3 сут средний диаметр частиц увеличился незначительно, однако происходило увеличение доли агрегатов.

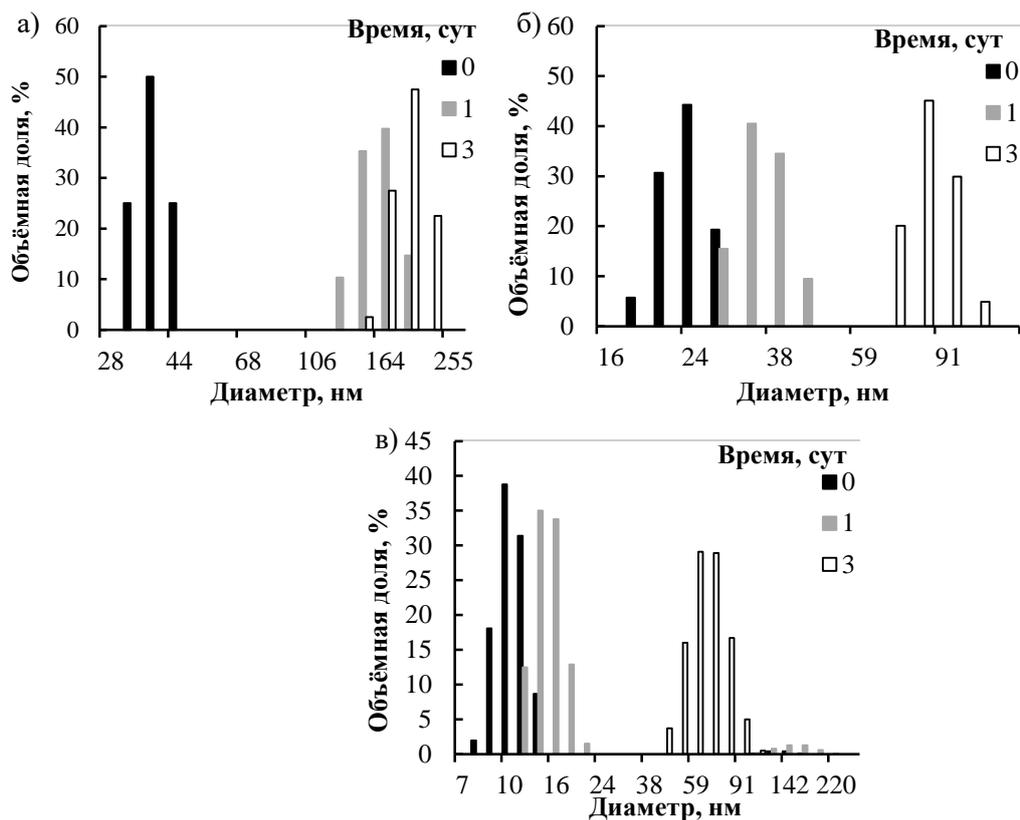


Рис 1. Распределения по размерам ТЛН из пчелиного воска; концентрация Tween 60 и Span 60: а) 5; б) 10; в) 15 об.%. Концентрация пчелиного воска – 25 об. %

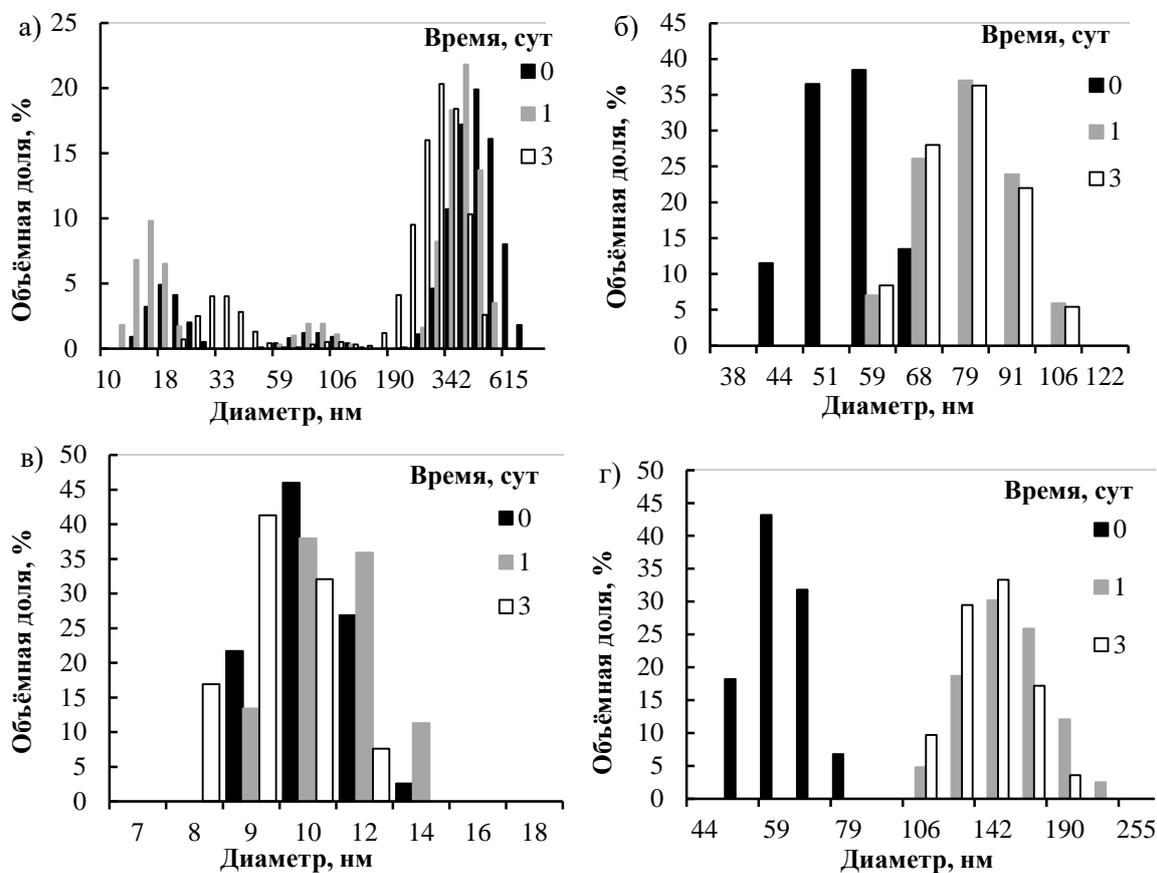


Рис 2. Распределения по размерам ТЛН из канделильского воска по размерам; концентрация Tween 60 и Span 60: а) 5; б) 10; в) 12,5; г) 15 об.%. Концентрация канделильского воска – 25 об. %

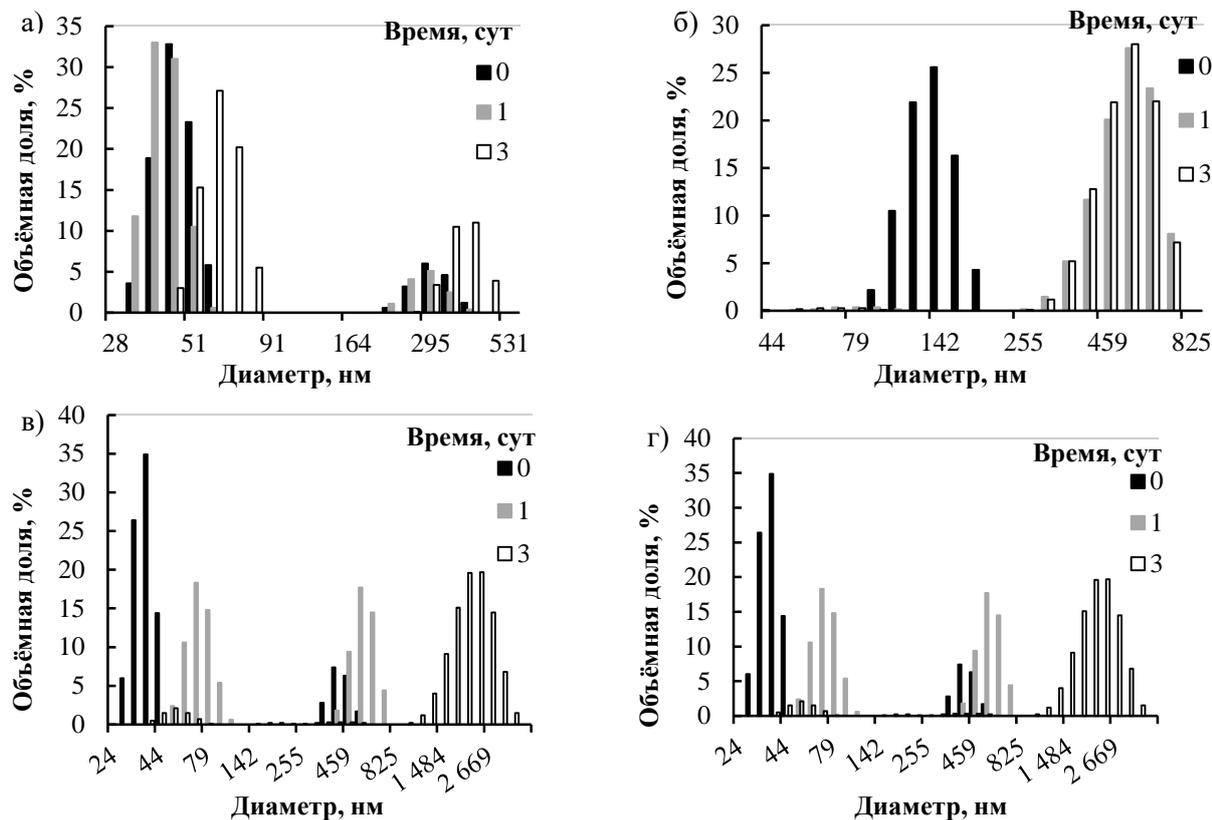


Рис 3. Распределения по размерам ТЛН из воска кассии; концентрация Tween 60 и Span 60: а) 5; б) 10; в) 12,5; г) 15 об. %. Концентрация воска кассии – 25 об. %

Таким образом, в результате исследования было выявлено, что изменение концентрации ПАВ влияет на размер образующихся частиц, а также на устойчивость дисперсий ТЛН. Для получения ТЛН из пчелиного воска диаметром  $12 \pm 5$  нм необходима концентрация ПАВ 15 об.%. Для получения ТЛН из канделильского воска со средним диаметром  $50 \pm 10$  нм, необходимо использовать концентрацию ПАВ 10 об.% или 15 об.%. В случае получения ТЛН из воска кассии диаметром  $30 \pm 15$  нм, необходима концентрация ПАВ 15 об. %. Однако исследуемые системы являются нестабильными к агрегации поэтому необходимы дополнительные меры для их стабилизации.

#### Список литературы

1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // *Успехи химии*. – 2012. – Т. 81. – № 1. – С. 21-43.
2. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // *Physical*

*Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20(15). – 10369-10377.

3. Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Сапач А.Ю., Курбанова Л.А., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю. Липидные нано- и микрочастицы для доставки противораковых лекарственных соединений // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019. – Т. 33. – № 10 (220). – С. 32-34.
4. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // *Mendelev Communications*. – 2015. – V. 25. – P. 389–390.
5. Широких А. Д., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Твёрдые липидные наночастицы со стеариновой кислотой, стабилизированные стеаратом иттрия // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2021. – Т. 12. – С. 282–284.
6. Мищенко Е.В., Гилева А.М., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Исследование проникновения наноэмульсий в раковые клетки методом конфокальной микроскопии // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. 22. – № 10. – С. 36– 37.

УДК 544.77

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

**Влияние условий получения на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода - наночастицы CuO**

Сафронова Мария Александровна, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
e-mail: msaf\_18@mail.ru

Шулаев Сергей Валерьевич, ведущий программист кафедры промышленной экологии

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

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

Героев Панфиловцев, д. 20

*В работе исследовано влияние дополнительного перемешивания и введения поверхностно-активных веществ на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода - наночастицы CuO. Показано, что при использовании дополнительного перемешивания жидких кристаллов, содержащих 0,1 и 0,3 мас.% наночастиц, их вязкость возрастает по сравнению с образцом без перемешивания в 2,3 и в 1,5 раза соответственно. При дополнительном введении поверхностно-активных веществ на стадии диспергирования наночастиц в воде, вязкость жидких кристаллов не увеличилась.*

*Ключевые слова: ламеллярные жидкие кристаллы, наночастицы оксида меди (II), лецитин, вязкость, нанокompозит*

**THE EFFECT OF THE PRODUCTION CONDITIONS ON THE VISCOSITY OF LIQUID CRYSTALS IN THE LECITHIN – OIL MIXTURE – WATER - CuO NANOPARTICLES SYSTEM**

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

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

*The effect of additional mixing and the introduction of surfactants on the viscosity of liquid crystals in the lecithin - avocado oil – tea tree oil – water – CuO nanoparticles system is investigated. It is shown that when using additional mixing of liquid crystals containing 0.1 and 0.3 wt.% of nanoparticles, their viscosity increases in comparison with the sample without mixing by 2.3 and 1.5 times, respectively. With the additional introduction of surfactants at the stage of dispersion of nanoparticles in water, the viscosity of liquid crystals did not increase.*

*Keywords: lamellar liquid crystals, copper (II) oxide nanoparticles, lecithin, viscosity, nanocomposite*

В последнее время много внимания уделяется исследованию и разработке различных наноструктурированных систем для адресной доставки лекарственных средств [1]. Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются перспективными материалами для химической технологии и медицины. К ним относятся мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы, в том числе образованные лецитином. Большой интерес вызывают лиотропные жидкие кристаллы на основе липидов, поскольку они имеют высокоупорядоченную, термодинамически стабильную структуру, а также возможно включение в них твёрдых частиц, гидрофильных и липофильных веществ. Кроме того, относительно высокая вязкость жидких кристаллов даёт возможность разрабатывать системы для замедленного высвобождения лекарственных веществ, что благоприятно для трансдермальной доставки.

Лецитин – поверхностно-активное вещество природного происхождения, основной липидный компонент клеточных мембран. Чаще всего лецитин получают из сои. Лецитин, подобно другим поверхностно-активным веществам, способствует проникновению лекарственных веществ через кожу за счёт взаимодействия с липидами рогового слоя эпидермиса, имеет мягкое дерматологическое воздействие. Жидкокристаллические носители

позволяют включать в свой состав твёрдые частицы, в том числе наноразмерные. Жидкие кристаллы обладают высокой вязкостью, что препятствует седиментации твёрдых частиц [2,3].

Перспективы использования наноразмерного оксида меди (II) для биомедицинского применения определяются его противомикробным и противогрибковым действием. Наночастицы оксида меди (CuO) обладают низкой токсичностью, высокой химической и термической стабильностью, биосовместимостью [4].

Целью работы является исследование влияния дополнительного перемешивания готовой жидкокристаллической композиции с наночастицами и введения ПАВ на стадии диспергирования наночастиц в воде на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода - наночастицы CuO.

В работе были использованы наночастицы оксида меди (II) размером  $92 \pm 3$  нм сферической формы, полученные методом электрического взрыва медного проводника в атмосфере воздуха (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия). Для получения жидких кристаллов использовали соевый лецитин «Мослецитин», содержание фосфолипидов не менее 97 мас. %, в том числе 22 мас. % лецитина («Витапром», Россия).

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

чайного дерева – 4,1; дисперсия наночастиц в воде – 30,0. Контрольный образец содержал бидистиллированную воду. Состав образцов был выбран на основе предыдущих исследований [2]. Методом поляризационной микроскопии было установлено наличие ламеллярной структуры у всех приготовленных образцов. Динамическая вязкость образцов была измерена при 25 °С при помощи реометра Haake Viscotester IQ.

Предложенная ранее методика получения образцов [2] включала следующие стадии. Для получения образцов жидких кристаллов в одну ёмкость вносили половину от расчётного количества лецитина и нужное количество воды или водной дисперсии наночастиц и механически перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Навески наночастиц вводились в воду с добавлением 0,1 мас.% лецитина, который использовался для предотвращения агрегации частиц. Смесь подвергали воздействию ультразвука с помощью ультразвукового диспергатора УЗД1-0,1/22 в течение 5 минут. Затем добавляли необходимую навеску лецитина и перемешивали при комнатной температуре 60 минут. Во вторую ёмкость вносили половину от расчётного количества лецитина, добавляли нужное количество масла авокадо и эфирного масла чайного дерева и механически перемешивали 3 часа при температуре 37 °С в закрытом сосуде. Затем содержимое обеих ёмкостей соединяли и механически перемешивали до получения однородной системы в течение 30-50 мин.

Для того чтобы вводить в жидкокристаллическую матрицу наночастицы оксида меди в количестве до нескольких десятых долей мас.%, нужно было разработать методику их введения, которая обеспечивала бы равномерное распределение частиц. Поэтому было предложено использовать верхнеприводную мешалку IKA EUROSTAR 60 digital для дополнительного перемешивания готовых образцов жидких кристаллов. В работе перемешивали 30 или 60 минут при 1200 об/мин.

Было установлено, что при использовании дополнительного перемешивания в течение 30 минут вязкость жидких кристаллов в системе лецитин — масло авокадо — масло чайного дерева возрастает по сравнению с образцами, полученными без дополнительного перемешивания. В ходе работы было определено, что кривые течения всех образцов соответствуют псевдопластическим неньютоновским жидкостям, вязкость снижается в сотни раз с увеличением скорости сдвига. При использовании дополнительного перемешивания образцов в течение 30 минут их вязкость в диапазоне скоростей сдвига от 0,01 до 1,0 с<sup>-1</sup> возрастала следующим образом: при концентрации наночастиц CuO 0,1 мас.% – в 2,0-2,7 раза; при концентрации 0,3 мас.% – в 1,2-2,1 раза; при концентрации 0,5 мас.% – всего в 1,1-1,2 раза. На рис. 1 приведена зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов, содержащих от 0,1 до 0,5 мас.% наночастиц оксида меди (II) без перемешивания и с дополнительным перемешиванием 30 минут при

температуре 25 °С. Перемешивание в течение 1 часа не привело к дальнейшему росту вязкости, поэтому было выбрано время дополнительного перемешивания – 30 минут. Таким образом, можно получать образцы жидких кристаллов с содержанием 0,3 мас.% наночастиц CuO с равномерным распределением частиц, но для более высоких концентраций данная методика не подходит.

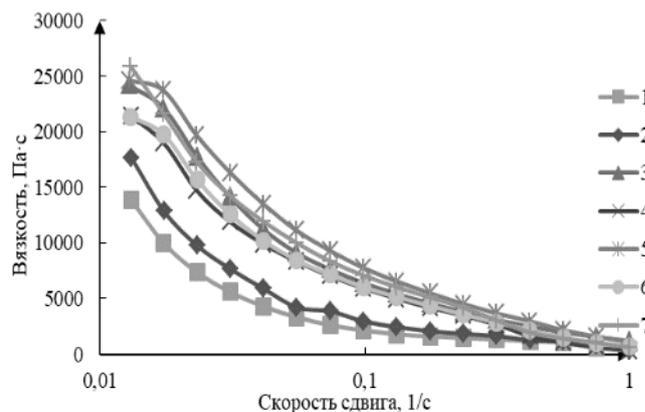


Рис. 1. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих частицы CuO. Концентрация CuO мас. %: 1 – 0 (контрольный образец); 2,3 – 0,1; 4,5 – 0,3; 6,7 – 0,5. Время дополнительного перемешивания: 1,2,4,6 – 0 мин; 3,5,7 – 30 мин. T=25 °С

Результаты оптической микроскопии показали, что при использовании дополнительного перемешивания наночастицы CuO равномернее распределяются в образцах жидких кристаллов, агломератов становится меньше, но для образцов с концентрацией 0,5 мас.% они всё же остаются.

Поскольку дополнительное перемешивание оказалось неэффективным для жидкокристаллических образцов с содержанием 0,5 мас.% наночастиц оксида меди (II), было решено проверить дополнительное включение различного количества ПАВ в ходе диспергирования наночастиц в воде: 1) 0,1 мас.% лецитина, 2) 0,1 мас.% додецилсульфата натрия (ДСН) и 0,1 мас.% лецитина, 3) 0,2 мас.% лецитина. Образцы жидких кристаллов содержали 0,3 или 0,5 мас.% лецитина, они подвергнуты дополнительному перемешиванию в течение 30 мин.

Были исследованы кривые течения при температуре 25 °С в режиме контролируемой скорости сдвига в интервале скоростей сдвига 0,01-1 с<sup>-1</sup>. На рис. 2 приведена зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов, содержащих от 0,3 до 0,5 мас.% наночастиц оксида меди (II) при температуре 25 °С. В ходе работы было определено, что кривые течения всех образцов соответствуют псевдопластическим неньютоновским жидкостям, вязкость снижается в сотни раз с увеличением скорости сдвига. Вязкость контрольного образца и образца с ДСН оказались сопоставимы, то есть введение додецилсульфата натрия не влияет на вязкость жидкокристаллических образцов. В таблице

1 представлена сравнительная характеристика вязкости образцов жидких кристаллов с концентрациями 0,3 и 0,5 мас.% наночастиц CuO с различными количествами ПАВ.

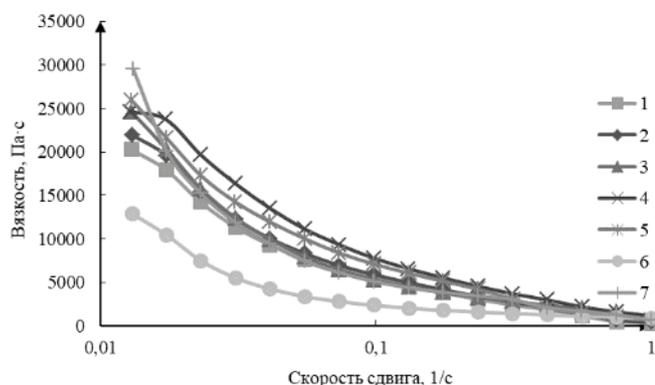


Рис. 2. Кривые течения образцов жидких кристаллов. Концентрация CuO, мас. %: 1,2 – 0; 3,4 – 0,3; 5,6,7 – 0,5. Введение ПАВ в ходе диспергирования наночастиц в воде: 1 – 0; 2 – 0,1 мас.% ДСН; 3,7 – 0,1 мас.% ДСН и 0,1 мас.% лецитина; 4,5 – 0,1 мас.% лецитина; 6 – 0,2 мас.% лецитина. T=25°C

Таблица 1. Сравнительная характеристика

| Сравнение с CuO 0,5 мас.% с 0,1 мас.% лецитина     |                                  |
|--|----------------------------------|
| Образцы  | Эффект                           |
| CuO 0,5 мас.% с 0,2 мас.% лецитина                 | Вязкость уменьшилась в 2,5 раза* |
| CuO 0,5 мас.% с 0,1 мас.% лецитина и 0,1 мас.% ДСН | Вязкость уменьшилась в 1,3 раза* |
| Сравнение с CuO 0,3 мас.% с 0,1 мас.% лецитина     |                                  |
| CuO 0,3 мас.% с 0,1 мас.% лецитина и 0,1 мас.% ДСН | Вязкость уменьшилась в 1,4 раза* |

\*В среднем, в диапазоне скоростей сдвига 0,01-1 с<sup>-1</sup>.

Из таблицы можно сделать вывод, что введение 0,1 мас.% лецитина + 0,1 мас.% ДСН или 0,2 мас.%

лецитина в ходе диспергирования наночастиц в воде не привело к увеличению вязкости жидких кристаллов с концентрациями 0,5 мас.% и 0,3 мас.%. Менять методику на стадии диспергирования частиц путём изменения ПАВ или увеличения его количества оказалось неэффективным.

Таким образом, можно предложить следующую методику получения жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода - наночастицы CuO, содержащих до 0,3 мас.% наночастиц. Готовый образец, полученный по предложенной ранее методике [2], рекомендуется подвергать дополнительному перемешиванию верхнеприводной мешалкой в течение 30 минут для равномерного распределения наночастиц в жидкокристаллическом образце.

Полученные результаты помогут при разработке медицинских средств на основе жидких кристаллов лецитина, содержащих наночастицы оксидов металлов.

### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. 2019. Т.12. № 1 (87). С. 24-38.
2. Мурашова Н. М., Королева Е. А., Токарева Т. С., Шулаев С. В. Влияние состава жидкокристаллических композиций лецитин – растительное масло – эфирное масло – вода на их вязкость // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2023. Т. 23, № 1. С. 5–15.
3. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю. и др. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14, № 1–2, С. 69–75.
4. Waris A., Din M., Ali A., Ali M., Afridi S., Baset A. A Comprehensive Review of Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Their Diverse Biomedical Applications // Inorganic Chemistry Communications. – 2021. – V. 123.

УДК 544.77

Токарева Т.С., Мурашова Н.М.

**Влияние наночастиц ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода**

Токарева Татьяна Сергеевна, студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:

tokareva.tatiana0306@gmail.com

Мурашова Наталья Михайловна, д.х.н., доцент, преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: namur\_home@mail.ru;

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

*В работе исследовано влияние наночастиц оксида цинка и оксида алюминия на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода. Показано, что при введении даже малых концентраций наночастиц оксида цинка и оксида алюминия вязкость жидкокристаллической системы возрастает. При повышении концентрации от 0,01 до 0,3 мас.% наночастиц ZnO, вязкость жидких кристаллов увеличивалась в среднем в 2 раза при 25°C и в 2,45 раза при 37°C, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - в 1,69 и 2,06 раза соответственно.*

*Ключевые слова: ламеллярные жидкие кристаллы, оксид цинка, оксид алюминия, лецитин, нанокompозит*

**WHAT IS THE EFFECT OF ZnO AND Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOPARTICLES ON THE VISCOSITY OF LIQUID CRYSTALS IN THE LECITHIN SYSTEM – A MIXTURE OF OILS – WATER**

Tokareva T.S., Murashova N.M.

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

*The effect of ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the viscosity of liquid crystals in the lecithin – avocado oil – tea tree oil–water system was investigated. It is shown that with the introduction of even small concentrations of zinc oxide and aluminum oxide nanoparticles, the viscosity of the liquid crystal system increases. With an increase in concentration from 0.01 to 0.3 wt. % of ZnO nanoparticles, the viscosity of liquid crystals increased by an average of 2,00 times at 25 °C and 2.45 times at 37 °C, for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - by 1.69 and 2.06 times, respectively.*

*Keywords: lamellar liquid crystals, zinc oxide nanoparticles, aluminum nanoparticles, lecithin, nanocomposite*

Лецитин – поверхностно-активное вещество природного происхождения. Лецитин является основным липидным компонентом клеточных мембран. Он способен повышать проницаемость рогового слоя эпидермиса и имеет мягкое дерматологическое воздействие. Наноструктуры поверхностно-активных веществ, такие как мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы демонстрируют большой потенциал как носители лекарственных веществ в медицине. Ежегодное число публикаций для всех рассмотренных наноструктур ПАВ возрастает [1]. Жидкие кристаллы представляют собой термодинамически стабильные наноструктуры, они характеризуются простотой методов получения и обладают высокой стабильностью при хранении. В них можно вводить в концентрациях в единицы процентов масло- и водорастворимые вещества, а также плохо растворимые в воде и масле вещества в виде частиц твердой фазы [2]. Жидкие кристаллы обладают высокой вязкостью, что препятствует седиментации твердых частиц, но в тоже время ограничивает число возможных путей введения в организм, поскольку их тяжело выдавить из шприца.

Применение наночастиц оксида цинка может быть альтернативой для минимизации микробной устойчивости и снижения токсичности для клеток человека. Ранее была обнаружена противоопухолевая активность наноразмерных частиц ZnO по отношению к клеткам опухоли головного мозга человека и клеткам рака шейки матки [3]. В настоящее

время эти наночастицы используются при создании новых косметических средств, в электронике, оптике, радиоэлектронной связи, охране окружающей среды, фармакологии, биологии и медицине.

Наночастицы оксида алюминия сходного размера были выбраны для сравнения результатов по изучению влияния концентраций наночастиц на вязкость жидкокристаллических композиций.

Наночастицы способны влиять на физико-химические свойства жидких кристаллов. Ранее было изучено влияние наночастиц оксида меди (II) на вязкость ламеллярных жидких кристаллов лецитина [4]. Показано, что введение наночастиц в низких концентрациях, порядка десятых и сотых долей процента, увеличивает вязкость жидких кристаллов лецитина.

Целью работы является исследование влияния наночастиц ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на вязкость жидкокристаллической композиции в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода, предназначенных для медицинского применения.

Жидкие кристаллы в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода получали в соответствии с описанной ранее методикой [4]. Для получения лиотропных жидких кристаллов использовали соевый лецитин «Лецигран М» (ООО «Плеза», Россия), который содержит 98 мас. % фосфолипидов, масло авокадо (*Persea gratissima*) и масло чайного дерева (*Melaleuca alternifolia*) (ООО

«Ботаника», Россия). Нанопорошки оксида цинка и оксида алюминия были произведены ООО «Передовые порошковые технологии» (Россия). Частицы ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены методом электрического взрыва проводника в кислородосодержащей атмосфере. По данным производителя средний размер частиц ZnO составлял 20-40 нм, частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 54 нм.

Навески наночастиц вводились в воду с добавлением 0,1% лецитина, который использовался для предотвращения агрегации и седиментации частиц. Полученную смесь диспергировали с помощью погружного ультразвукового диспергатора УЗД1-0,1/22 с частотой 22 кГц и мощностью 10 Вт в течение 3 мин.

Для получения образцов лиотропных жидких кристаллов в одну емкость вносили половину от расчетного количества лецитина и нужное количество воды или водной дисперсии наночастиц и механически перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Во вторую емкость вносили половину от расчетного количества лецитина, добавляли нужное количество масла авокадо и эфирного масла чайного дерева и механически перемешивали 3 ч при температуре 37 °С в закрытом сосуде. Затем содержимое обеих емкостей соединяли и механически перемешивали до получения однородной системы в течение 30–50 мин.

Гомогенность образцов и наличие ламеллярной жидкокристаллической структуры контролировали с помощью поляризационного оптического микроскопа «Axiostar plus» (Zeiss, Германия) при комнатной температуре. Все изученные образцы имели ламеллярную структуру.

Были исследованы кривые течения с помощью вискозиметра Haake Viscotester iQ, измерительное устройство типа «коаксиальные цилиндры» CC25 DIN/Ti, при температуре 25 °С и 37 °С в режиме контролируемой скорости сдвига в интервале скоростей сдвига 0,01-1 с<sup>-1</sup>. Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин. Были построены кривые течения, как среднее по трем измерениям. На рис. 1 приведена зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов, содержащих от 0,01 до 0,3 мас.% наночастиц оксида цинка при температуре 25 °С. В ходе работы было определено, что кривые течения всех образцов соответствуют псевдопластическим неньютоновским жидкостям, их вязкость снижается в сотни раз с увеличением скорости сдвига. Вязкость жидких кристаллов увеличивается с повышением концентрации наночастиц: введение наночастиц ZnO в концентрации 0,01 мас.% увеличивало вязкость по сравнению с контрольным образцом в среднем в 1,7 раз при 25 °С и в 1,96 раз при 37 °С. Введение 0,1 мас.% наночастиц приводило к увеличению вязкости в среднем в 2,11 и в 2,61 раз соответственно. А при введении наночастиц в концентрации 0,3 мас.% вязкость увеличивалась по сравнению с контрольным образцом в среднем в 2,26 раз при 25 °С и в 2,79 раза при 37 °С.

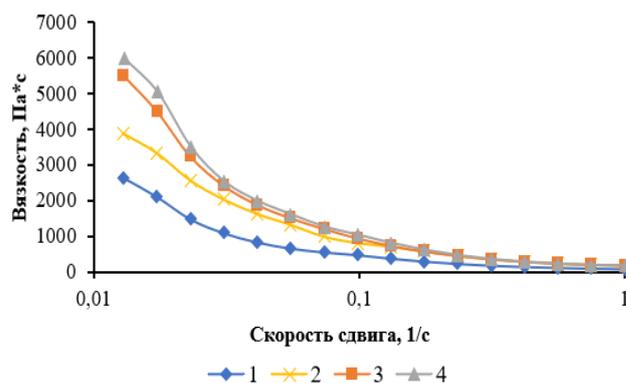


Рис. 1. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих частицы ZnO. Концентрация ZnO (мас.%): 1 – 0 (контрольный образец); 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 0,3. T=25 °С

При низких скоростях сдвига вязкость образцов, содержащих наночастицы, заметно возрастала с ростом концентрации наночастиц от 0,01 до 0,3 мас.%.

На рис.2. приведены кривые течения образцов, содержащих наночастицы оксида алюминия. Введение наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в концентрации 0,01 мас.% увеличивало вязкость по сравнению с контрольным образцом в среднем в 1,32 раз при 25 °С и в 1,60 раз при 37 °С. Введение 0,1 мас.% наночастиц приводило к увеличению вязкости в среднем в 1,64 и в 1,93 раз соответственно. А при введении наночастиц в концентрации 0,3 мас.% вязкость увеличивалась по сравнению с контрольным образцом в среднем в 2,11 раз при 25 °С и в 2,66 раза при 37 °С.

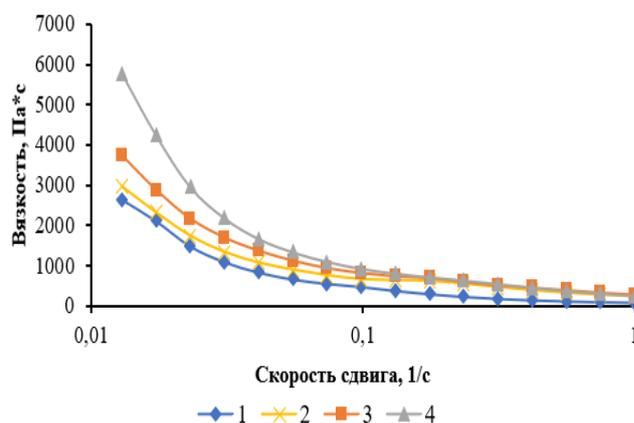


Рис. 2. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Концентрация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мас.%): 1 – 0 (контрольный образец); 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 0,3. T=25 °С

Было показано, что при введении наночастиц оксида цинка в концентрациях в десятые доли процента вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода возрастает более чем в 2 раза как при 25 °С, а при 37 °С - в 2,45 раза (рис.1). При введении наночастиц оксида алюминия в концентрациях в десятые доли процента вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода в

среднем возрастает в 1,69 при 25 °С, при 37°С – в 2,06 раза (рис.2). Это свидетельствует, что данные частицы хорошо распределяются в объеме образца, встраиваясь в пространственную структуру жидких кристаллов. Аналогичные результаты ранее были показаны для наночастиц CuO размером 92±3 нм [4]. Сравнение влияния наночастиц CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сходного размера на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода представлено в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение влияния наночастиц CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сходного размера на вязкость жидких кристаллов лецитина в интервале скоростей сдвига 0,01-1 с<sup>-1</sup>

| Концентрация НЧ, мас.% | Изменение вязкости (в разы) при введении наночастиц |      |      |      |                                |      |
|------------------------|---|------|------|------|--------------------------------|------|
|                        | CuO [4]   |      | ZnO  |      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      |
|                        | 25°С  | 37°С | 25°С | 37°С | 25°С                           | 37°С |
| 0,01                   | 1,1   | 1,7  | 1,7  | 2    | 1,3                            | 1,6  |
| 0,1                    | 1,6   | 1,9  | 2,1  | 2,6  | 1,6                            | 1,9  |
| 0,3                    | 1,6   | 2,1  | 2,3  | 2,8  | 2,1                            | 2,7  |

Таким образом, при разработке медицинских средств на основе жидких кристаллов лецитина, содержащих наночастицы оксидов металлов, необходимо учитывать влияние вводимых наночастиц на вязкость всей композиции.

#### Список литературы

1. Мурашова Н. М., Трофимова Е. С., Юртов Е. В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 24-38.
2. Мурашова Н. М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В.. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – № 1-2. – С. 69-75.
3. Nair S., Sasidharan A., Rani D., Menon D. Role of size scale of ZnO nanoparticles and microparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cancer cells // J Mater Sci: Mater Med. – 2009. – Vol. 20. – P. 235.
4. Мурашова Н. М., Королева Е.А., Токарева Т.С., Шулаев С.В. Влияние состава жидкокристаллических композиций лецитин - растительное масло - эфирное масло - вода на их вязкость // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2023. – Т. 23. – №. 1. – С. 5-15.

УДК 544.77

Черякова Е.И., Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М.

**Обратные микроэмульсии лецитина, содержащие олеиновую кислоту и кокосовое масло**

Черякова Екатерина Игоревна, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
e-mail: cheryakova\_kate@mail.ru

Нгуен Хю Тунг – аспирант 3-го года обучения кафедры Наноматериалов и нанотехнологии;

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

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

*В работе описано получение и исследование микроэмульсий в системе: лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло кокоса – эфирное масло куркумы – вода. В микроэмульсии лецитина, содержащие масло кокоса, можно ввести не менее 3,6 масс.% воды при 20% содержании лецитина в системе и не менее 1,4 масс.% воды при 10% содержании лецитина в системе. Изменение отношения [олеиновая кислота]/[лецитин] и концентрации масла куркумы не оказало сильного влияния на солюбилизационную емкость системы по воде. Гидродинамический диаметр каплей такой системы составляет  $8,0 \pm 0,8$  –  $8,7 \pm 0,5$  нм при температурах от 25 до 60 °С, диаметр незначительно меняется при нагревании–охлаждении.*

*Ключевые слова: обратная микроэмульсия, лецитин, олеиновая кислота, масло кокоса, наноматериалы для медицины.*

**REVERSE LECITHIN MICROEMULSIONS CONTAINING OLEIC ACID AND COCONUT OIL**

Cheryakova E.I., Nguyen H. T., Murashova N.M.

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

*This work describes the production and study of microemulsions in the system: lecithin-oleic acid-vaseline oil-coconut oil- turmeric essential oil-water. In lecithin microemulsions containing coconut oil, at least 3.6 wt.% water can be introduced at 20% lecithin content in the system and at least 1.4 wt.% water at 10% lecithin content in the system. Changing the [oleic acid]/[lecithin] ratio did not have a strong effect on the solubilization capacity of the system. Turmeric essential oil does not strongly affect the Wcr in the system: 20% lecithin, [olein.acid]/[lecithin] = 0, Wcr ≈ 8 and in the system: 20% lecithin, [olein.acid]/[lecithin] = 0.6; Wcr ≈ 7.5. The hydrodynamic diameter of droplets in such a system is  $8.0 \pm 0.8$  -  $8.7 \pm 0.5$  nm at temperatures from 25 to 60 °C, the diameter changing insignificantly during heating-cooling.*

*Keywords: reverse microemulsion, lecithin, oleic acid, coconut oil, nanomaterials for medicine.*

Разработка систем для адресной доставки лекарственных веществ с использованием нанотехнологий и наноматериалов является актуальной проблемой для современной медицины. Возможность создания наноструктур для выполнения конкретных задач позволяет в разы увеличить эффективность и скорость лечения. Небольшой размер частиц (1-100 нм) дает наноструктурам преимущество перед классическими формами лекарственных препаратов, лекарственное вещество легко и быстро проникает в организм, сохраняя при этом необходимую концентрацию до достижения конечной цели, в результате желаемый эффект достигается быстрее. Самоорганизующиеся наноструктуры, благодаря простоте получения, имеют преимущество в сравнении с другими системами.

Анализ динамики научных публикаций по применению самоорганизующихся наноструктур за 1997-2016 годы [1] показывает, что последние годы интерес ученых больше всего привлекают такие структуры, как мицеллы. Ежегодное число публикаций в последние несколько лет по данной теме превышает 150 единиц в базе ScienceDirect. Второе место по актуальности занимают такие

самоорганизующиеся структуры, как микроэмульсии, ежегодное число публикаций составляет более 50.

Микроэмульсии лецитина относятся к термодинамически стабильным самоорганизующимся структурам, особый интерес к их использованию в качестве транспорта для доставки лекарственных веществ привлекает низкая токсичность и биосовместимость. Лецитин, который является поверхностно-активным веществом при получении микроэмульсий, относится к природным фосфолипидам. Данный фосфолипид является основным компонентом клеточных мембран, полностью разлагается и стабилизируется в организме человека. Лецитин относится к числу амфифилов, которые при отсутствии дополнительного низкомолекулярного ПАВ (соПАВ) не могут стабилизировать микроэмульсию. В качестве соПАВ для получения микроэмульсий лецитина авторами работы [2] было предложено использовать олеиновую кислоту. К преимуществам олеиновой кислоты можно отнести ее низкую токсичность и биосовместимость.

Было показано, что для получения биосовместимых микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло –

растительное масло – эфирное масло – вода можно использовать масло тропического растения гака и эфирное масло куркумы [3]. Данная работа является продолжением изучения использования других растительных масел при разработке микроэмульсий лецитина.

Масло кокоса — это растительный продукт, получаемый из копры (мякоти орехов кокосовой пальмы). В нем присутствует большое количество насыщенных жирных кислот. Уникальность кокосового масла состоит в том, что эти кислоты встречаются в продуктах исключительно животного происхождения. а создание защитной пленки на поверхности кожи отвечают лауриновая (49,5%) и пальмитиновая кислоты (9%). Антибактериальные, противогрибковые и противовирусные свойства приписывают миристиновой (16,2%) и каприловой кислотам (7,2%). Они используются как смягчающий эмульгатор и «мыльное» вещество. Помогают в лечении перхоти и дерматита. Полезные полиненасыщенные жирные кислоты Омега-9 (6,8%) и Омега-6 (2%) прекрасно впитываются в кожу, способствуют большему впитыванию других полезных веществ, восстанавливают и заживляют поврежденную кожу. Витамин Е — популярный косметический антиоксидант, который обладает увлажняющими и заживляющими свойствами. Масло

кокоса перспективно для создания микроэмульсий [4].

Цель работы - изучение возможности создания обратной микроэмульсии на основе лецитина, с использованием масла кокоса в составе органической фазы.

В работе было использовано масло кокоса и масло куркумы производителя НА NOI NATURAL ESSENTIAL OIL, JSC, Вьетнам.

На рис. 1(а,б) показано влияние масла кокоса и для сравнения, масла гака (содержание их в микроэмульсиях одинаковое) на сольubilизационную емкость по воде микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – жирное масло кокоса – эфирное масло куркумы – вода при 10% и 20% лецитина. Данный параметр был выражен в виде мас.% воды в микроэмульсии (рис. 1а) и в виде мольного соотношения воды и лецитина  $W_{кр}$  (рис. 1б). При обеих концентрациях лецитина микроэмульсия с маслом кокоса имеет более низкую сольubilизационную емкость по воде, чем микроэмульсия с маслом гака.

На основе полученных данных можно сказать, что в микроэмульсию лецитина, содержащую масло кокоса, можно ввести не менее 3,6 мас.% воды при содержании лецитина 20 % в органической фазе микроэмульсии и не менее 1,4 мас.% воды при 10 мас.% содержании лецитина.

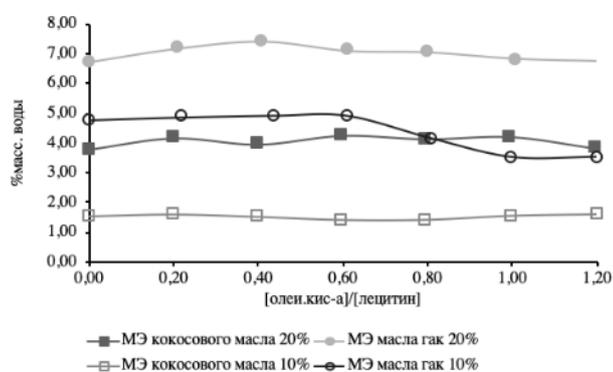


Рис.1(а)

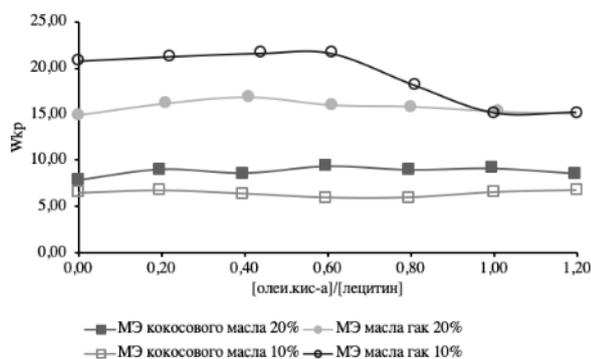


Рис. 1(б)

**Рис.1 (а, б)** Сольubilизационная емкость микроэмульсий в системе: 20% (маркер со сплошной заливкой) или 10% (маркер без заливки) лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло кокоса (круглый маркер) или масло гака (квадратный маркер) – масло куркумы – вода

Стоит отметить, что для микроэмульсий с кокосовым маслом мольное отношение олеиновой кислоты и лецитина не сильно влияет на сольubilизационную емкость по воде, в отличие от ранее изученных микроэмульсий с маслом гака.

Чтобы попытаться увеличить максимально возможное содержание воды в микроэмульсиях с кокосовым маслом, было изучено влияние эфирного масла куркумы на  $W_{кр}$ . Результат исследования показал, что масло куркумы также не сильно влияет на  $W_{кр}$ . Для микроэмульсий, содержащих 20 мас.% лецитина в органической фазе при концентрации масла куркумы 8,67 мас.% при мольном соотношении

[олеиновая кислота]/[лецитин]=0 значение  $W_{кр}$  составляло 8, а при мольном соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин]=0,6  $W_{кр}$  - примерно 7,5; при концентрации масла куркумы 8,67 мас.% значения  $W_{кр}$  составляли 7,79 и 7,37 соответственно.

Методом динамического светорассеяния с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) был определен гидродинамический диаметр капель МЭ. Полученные результаты (табл. 1) подтверждают, что предложенная система является термодинамически стабильной микроэмульсией в интервале температур 25-60°C.

**Таблица 1.** Влияние температуры на гидродинамический диаметр капель МЭ

| Образец микроэмульсии  | Гидродинамический диаметр капель при $t=25^{\circ}\text{C}$ |
|--|---|
| Исходная микроэмульсия $t=25^{\circ}\text{C}$                                      | $8,0\pm 0,8$  |
| При нагревании до $60^{\circ}\text{C}$   | $8,7\pm 0,5$  |
| После нагревания до $60^{\circ}\text{C}$ и охлаждения до $25^{\circ}\text{C}$      | $8,5\pm 0,9$  |
| После замораживания при $-20^{\circ}\text{C}$ и оттаивания до $25^{\circ}\text{C}$ | $7,5\pm 0,9$  |

Гидродинамический диаметр капель такой системы составляет  $8,0\pm 0,8$  –  $8,7\pm 0,5$  нм при температурах от 25 до  $60^{\circ}\text{C}$ , он незначительно меняется при нагревании–охлаждении.

В таблице 2 представлены результаты измерения вязкости микроэмульсий с маслом кокоса в сравнении с значениями вязкости кокосового масла при разных температурах.

**Таблица 2.** Значения вязкости микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – кокосовое масло - масло куркумы - вода и кокосового масла.

| Вязкость микроэмульсий и кокосового масла, Па*с (при скорости сдвига 1000 1/с) |                      |                      |
|--|----------------------|----------------------|
| Температура, $^{\circ}\text{C}$  | $25^{\circ}\text{C}$ | $37^{\circ}\text{C}$ |
| Масло кокосовое  | 0,048                | 0,029                |
| МЭ-1   | 0,076                | 0,047                |
| МЭ-2   | 0,061                | 0,037                |

Состав микроэмульсий (мас.%): МЭ-1: лецитин – 19,1; олеиновая кислота – 1,4; вазелиновое масло и масло кокоса (1:1) – 35,4; масло куркумы – 4,3; вода – 3,6%; МЭ-2: лецитин – 9,8; олеиновая кислота – 0,7; вазелиновое масло и масло кокоса (1:1) – 41,7; масло куркумы – 4,4; вода – 1,6%

Вязкость микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – кокосовое масло - масло куркумы - вода с содержанием лецитина 10 мас.% и 20 мас.% (в органической фазе) при повышении температуры незначительно уменьшается. Вязкость полученных микроэмульсий выше, чем вязкость масла кокоса, что объясняется наличием наноразмерных капель. Такие величины вязкости дают возможность легко распределять микроэмульсию по поверхности кожи.

Таким образом, в ходе данной работы, было выяснено, что для получения обратной микроэмульсии с размером капель от 7,5 до 12 нм в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло кокоса– масло куркумы – вода можно использовать масло кокоса, что открывает новые возможности для применения растительных масел с целью создания биосовместимых микроэмульсий для фармацевтики и косметики.

### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. –2019. – Т.12, №1(87)–С. 24-38.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю. и др. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14, № 1–2. – С. 69–75.
3. Мурашова Н.М., Нгуен Х.Т., Микроэмульсии лецитина с маслом гака и эфирным маслом куркумы // Коллоидный журнал. – 2023. – Т. 85, № 2. – С. 191-199.
4. Mo C., Li X. Microstructure and structural transition in coconut oil microemulsion using semidifferential electroanalysis // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V.312, № 2. – P. 355–362.

УДК 541.18

Давыдов В.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

### Свойства материалов на основе РЗЭ, получаемых при межфазном синтезе

Давыдов Владимир Валерьевич – студент энерго-механического факультета;

Голубина Елена Николаевна – доктор химических наук, профессор кафедры «Фундаментальная химия»;  
Elena-Golubina@mail.ru.

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

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

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

*В статье показана возможность получения наноструктурированных материалов при межфазном синтезе на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. На основе солей РЗЭ получены материалы с разной магнитной восприимчивостью, плотностью, температурой плавления. Краевой угол материала, перенесенного на стеклянную подложку, может иметь величину от 31 до 116°.*

*Ключевые слова: магнитная восприимчивость, межфазный синтез, плотность, смачиваемость.*

### PROPERTIES OF REE-BASED MATERIALS PRODUCED BY INTERFACE SYNTHESIS

Davydov V.V., Golubina E.N., Kizim N.F.

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

*The article shows the possibility of obtaining nanostructured materials by interfacial synthesis at the interface between two immiscible liquids. On the basis of REE salts, materials with different magnetic susceptibility, density, and melting point have been obtained. The contact angle of the material transferred onto the glass substrate may be between 31 and 116°.*

*Key words: interfacial synthesis, density, magnetic susceptibility, wettability.*

#### Введение

Существующие способы получения наноматериалов можно разделить на две группы: технология по принципу «сверху – вниз», предусматривает обработку макромасштабного объекта и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до получения частиц близких по размерам к нанометровому диапазону. Технология «снизу – вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру. Наиболее распространенными являются методы: плазмохимического и газофазного синтеза, осаждение из коллоидных растворов, механосинтез, термическое разложение и восстановление, электрический взрыв проводников. Основным недостатком методов получения материалов по принципу «сверху-вниз» является большой разброс частиц по размерам, а по принципу «снизу-вверх» – сложность аппаратного оформления [1,2].

Совершенствование известных и разработка новых методов получения наноматериалов определяет основные требования, которым они должны соответствовать, а именно [1,2]:

1. метод должен обеспечивать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;

2. метод должен обеспечивать стабильность наноматериалов;

3. метод должен иметь высокую производительность и экономичность;

4. метод должен обеспечивать получение наноматериалов с узким распределением частиц по размерам.

Следует отметить, что в настоящее время не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности требований. В зависимости от способа получения средний размер и форма частиц могут изменяться в весьма широких пределах.

В последнее время увеличилось число работ, в которых межфазный слой системы двух несмешивающихся жидкостей, содержащих реагенты, рассматривается в качестве «нанореактора» [3-8]. В частности, тонкие пленки из наночастиц были получены *in situ* на межфазной поверхности двух несмешивающихся жидкостей авторами работ [3,4]. Возможность локализации наночастиц в межфазном слое показана Wang с соавт. [7,8]. Проведены эксперименты по самосборке наночастиц CdSe и CdTe на границе раздела вода / толуол; авторам удалось синтезировать наночастицы CdTe заданного размера [5]. Введение этанола может увеличить гидрофильность системы наночастиц золота, стабилизированной солью лимонной кислоты на межфазной границе вода/гептан, и создавать плотно упакованный монослой [6].

Обсуждаются два механизма образования самосборных структур на межфазной границе жидкость / жидкость. Согласно первому, они возникают в результате ассоциации промежуточных или побочных продуктов. Эти продукты обладают поверхностно-активными свойствами и являются часто координационно ненасыщенными. В силу этого

они не только концентрируются на межфазных границах, но образуют здесь (за счет сил когезии) конденсированные пленки. Второй механизм заключается в адсорбции на границе раздела фаз гидролизованных форм, ассоциатов, коллоидных частиц и взвесей, заранее присутствующих в растворе. Этот процесс завершается образованием гелеподобных поверхностных структур [9].

Цель настоящей работы – получение материалов на основе солей редкоземельных элементов, содержащих наночастицы, формирующиеся в результате самосборки на межфазной поверхности системы водный раствор соли РЗЭ – раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в неводном разбавителе.

#### Экспериментальная часть

Реактивы (хлориды РЗЭ и разбавители: гептан, тетрахлорметан, толуол), используемые в опытах, имели квалификацию х.ч. Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота подвергалась очистке по методике, описанной в работе [10].

Свойства материала межфазных образований были определены по следующим методикам. Определение температуры плавления осуществлялось капиллярным методом на автоматическом приборе для определения точки плавления SMP 50. Плотность определяли пикнометрическим методом, путем помещения материала межфазных образований в капилляр. Для измерения магнитной восприимчивости образец межфазных образований, помещали в магнитное поле соленоида и измеряли разность потенциалов (ЭДС) датчика Холла с использованием высокоомного микровольтметра. Калибровку проводили используя вещества с известной магнитной восприимчивостью. Методика нанесения межфазных образований на материалы близка к методу получения пленок Ленгмюра-Блоджетт. Краевой угол материала межфазных образований, перенесенного на подложку, определяли с помощью оптического анализатора контактного угла ОСА 25.

#### Обсуждение результатов

Межфазный синтез основан на протекании химических реакций между солью РЗЭ и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК).

Образующиеся соли, нерастворимые ни в водной, ни в органической фазах, способны накапливаться в динамическом межфазном слое [11-14]. Их молекулы, при участии Д2ЭГФК, быстро образуют наночастицы и в результате их самосборки, формируется пространственная сетка материала. Основные соли ди-(2-этилгексил)фосфатов металла могут формировать органогели и межфазные осадки. Материал межфазных образований неоднороден, имеются тонкие участки в виде прозрачной эластичной пленки, прослеживаются области с кристаллической и аморфной структурой, на что указывают результаты рентгенофазового анализа и ПЭМ изображения.

Представленные в табл. 1 и 2 данные показывают, что материал межфазных образований (ММО) на основе РЗЭ иттриевой подгруппы обладает более высокой плотностью, температурой плавления, магнитной восприимчивостью и является более гидрофобным, чем материал на основе РЗЭ цериевой подгруппы. Это обусловлено рядом причин. С одной стороны материал на основе РЗЭ иттриевой подгруппы имеет более высокую долю кристалличности и более низкий размер кристаллита, с другой стороны в составе материала меньшее содержание воды. Кроме того различие в величинах краевых углов материала межфазных образований на основе редкоземельных элементов иттриевой и цериевой подгруппы может быть объяснено различием их структуры. В случае редкоземельных элементов цериевой подгруппы формирующийся на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей ММО является гелеобразным, а в случае элементов иттриевой подгруппы – прослеживаются участки с кристаллической структурой.

Связь свойств ММО с долей кристалличности, размером кристаллита и содержанием воды прослеживается и при изменении природы разбавителя. Увеличение начальной концентрации металла и снижение начальной концентрации Д2ЭГФК в системе приводит к повышению гидрофобности материала, что обусловлено более высоким накоплением ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в межфазном слое.

Таблица 1. Влияние природы разбавителя и металла на свойства материала межфазных образований. Система 0,05 М раствор хлорида РЗЭ рН 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе. Время 60 мин.

| РЗЭ     | Разбавитель    | Магнитная восприимчивость, см <sup>3</sup> /моль | Температура плавления, °С | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Краевой угол, ° |
|---------|----------------|--|---------------------------|------------------------------|-----------------|
| Pr(III) | гептан         | 0,023±   | 106±                      | 2,03 ± 0,07                  | 72±             |
|         | толуол         | 0,026  | 83                        | 1,81 ± 0,05                  | 48              |
|         | тетрахлорметан | 0,027  | 99                        | 1,79 ± 0,07                  | 31              |
| Ho(III) | гептан         | 0,038  | 110                       | 3,24 ± 0,09                  | 110             |
|         | толуол         | 0,046  | 85                        | 2,83 ± 0,09                  | 82              |
|         | тетрахлорметан | 0,055  | 103                       | 2,26 ± 0,08                  | 35              |
| Yb(III) | гептан         | 0,040  | 112                       | 3,74 ± 0,10                  | 116             |
|         | толуол         | 0,051  | 92                        | 2,92 ± 0,10                  | 94              |
|         | тетрахлорметан | 0,067  | 109                       | 2,03 ± 0,07                  | 42              |

Таблица 2. Влияние состава системы на температуру плавления материала межфазных образований. Система 0,05 М раствор хлорида РЗЭ рН 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе. Время 60 мин.

| C <sup>0</sup> (Ln(III)),<br>моль/л | C <sup>0</sup> (Д2ЭГФК),<br>моль/л | рН  | Pr(III)              |        |                  | Er(III)              |        |                  |
|-------------------------------------|------------------------------------|-----|----------------------|--------|------------------|----------------------|--------|------------------|
|                                     |                                    |     | t <sub>пл</sub> , °С |        |                  | t <sub>пл</sub> , °С |        |                  |
|                                     |                                    |     | гептан               | толуол | CCl <sub>4</sub> | гептан               | толуол | CCl <sub>4</sub> |
| 0,10                                | 0,05                               | 5,3 | 112                  | 92     | 112              | 115                  | 94     | 117              |
| 0,01                                | 0,05                               | 5,3 | 96                   | 76     | 83               | 100                  | 79     | 87               |
| 0,05                                | 0,03                               | 5,3 | 103                  | 77     | 96               | 107                  | 83     | 100              |
| 0,05                                | 0,01                               | 5,3 | 100                  | 71     | 90               | 104                  | 82     | 96               |
| 0,05                                | 0,05                               | 2,4 | 97                   | 72     | 84               | 103                  | 78     | 86               |

### Заключение

Варьируя состав системы, природу разбавителя и металла можно получать материал с заданными свойствами. Синтез материала с прогнозируемыми свойствами можно считать элементом совершенствования технологии получения «умных» покрытий, что расширяет знания в области свойств структурированных пленок и их получения по принципу «снизу-вверх».

*Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/135 от 22.07.2022 г.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта "Лаборатория «умных» материалов и технологий", номер FSSM-2021-0013.*

### Список литературы

- Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
- Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологий. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 431 с.
- Booth S.G., Dryfe R.A.W. Assembly of Nanoscale Objects at the Liquid / Liquid Interface // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. P. 23295–23309.
- Rao B.G., Mukherjee D., Reddy B.M. Chapter 1 – Novel approaches for preparation of nanoparticles // Nanostructures for Novel Therapy Synthesis, Characterization and Applications Micro and Nano Technologies. 2017. P. 1–36.
- Lin Y., Skaff H., Emrick T. et al. Nanoparticle Assembly and Transport at Liquid-Liquid Interfaces // Science. 2003. V. 299. P. 226–229.
- Reincke F., Hickey S. G., Kegel W. K., Vanmaekelbergh D. Spontaneous Assembly of a Monolayer of Charged Gold Nanocrystals at the Water / Oil Interface // Angewandte Chemie. 2004. V. 116. P. 458–462.
- Duan H., Wang D., Kurth D.G., Mohwald H. Directing Self-Assembly of Nanoparticles at Water / Oil Interfaces // Angewandte Chemie International Edition. 2004. V. 43. P. 5639–5642.
- Mao Z., Guo J., Bai S., Nguyen T.-L., Xia H., Huang Y., Mulvaney P., Wang D. Hydrogen-Bond-Selective Phase Transfer of Nanoparticles across Liquid / Gel Interfaces. Angewandte Chemie International Edition 2009. V. 48. № 27. P. 4953–4956.
- Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Химическая технология. 2006. № 6. С. 26–31.
- McDowell WJ, Perdue PT, Case G.N. Purification of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1976. V. 38. № 11. P. 2127–2129.
- Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508–528.
- Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Самосборные структуры при экстракции некоторых РЗЭ в системах с Д2ЭГФК // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1363 – 1367.
- Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Межфазные образования в экстракционных системах с Д2ЭГФК или ТБФ // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 248–254.
- Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517–522.
- Kizim N. F., Golubina E. N. Interfacial synthesis of materials with specified hydrophobicity based on REE salts // Surface Review and Letters, Vol. 30, No. 2 (2023) 2350004 (5 pages).

**«Технология функциональных  
материалов для электроники, фотоники и оптики»**

УДК 66.094.6/622.79

Ахметшин Э.А., Борисова Е.С.

### **Кристаллосберегающая очистка декоративных коллекционных минералов методами химического травления**

Ахметшин Эдуард Анварович - старший преподаватель кафедры химии и технологии кристаллов; 4966945@mail.ru

Борисова Екатерина Сергеевна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов; eks.borisova@yandex.ru

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

*В статье рассмотрено применение различных травителей для бережной очистки от минеральных загрязнений поверхности декоративных друз и различных минеральных образований. Так, комбинированные травители на основе  $H_2SO_4$  (конц. 92%, ХЧ) и  $HF$  (конц. 35%, ХЧ) в соотношении 1:1 при 22°C позволяют удалить минеральные «рубашки» и корочки с турмалина Малханского месторождения и полностью раскрыть и очистить кристаллы. Применение травителей, состоящих из  $HCl$  и других кислот позволяет удалять карбонатные и глинистые образования и получать высокодекоративные коллекционные минералы и друзовые образования.*

*Ключевые слова: декоративные друзы, химическое травление, избирательное воздействие, селективное воздействие, коллекционные минералы*

### **Crystal-saving purification of decorative collection minerals by chemical etching methods**

Ahmetshin E.A., Borisova E.S.

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

*The article discusses the use of various etchants for gentle cleaning of the surface of decorative druses from mineral contamination. Thus, combined etchants based on  $H_2SO_4$  (conc. 92%, puriss.) and  $HF$  (conc. 35%, puriss.) in a ratio of 1:1 at 22°C make it possible to remove mineral "shirts" and crusts from the tourmaline of the Malkhan deposit and increase the crystal opening area by more than 30%. The use of etchants consisting of  $HCl$  and other acids makes it possible to remove carbonate and clay formations and obtain highly decorative collectible minerals and druze formations.*

*Key words: decorative druses, chemical etching, selective exposure, collectible minerals*

#### **Введение**

Декоративные коллекционные минералы относятся к одному из видов полезных ископаемых и представляют чрезвычайный интерес с научной точки зрения для изучения онтогении минералов, физико-химических процессов роста минеральных фаз и других особенностей минералов, дающих представление об их генезисе. Помимо научной значимости декоративные коллекционные друзы (сростки кристаллов, состоящие не менее чем из трех индивидов, расположенных на едином основании) имеют практическое применение в качестве основы различных собраний минералов, наиболее крупнейшим из которых в России является Минералогический Музей РАН им. А.Е. Ферсмана, где на сегодняшний день насчитывается более 96000 образцов, представляющих около 3800 из более чем 5500 известных в природе минеральных видов [1], а также частных собраний и учебных коллекций в школах и вузах. Однако, изучение коллекционных минералов не редко бывают затруднены, так как природные друзы, как правило, покрыты рубашками, корочками и щетками, образованными сингенетическими и постгенетическими минеральными ассоциатами, которые мешают полноценному просмотру и изучению образцов, и вместе с этим снижают их декоративные свойства. Поэтому, в ряде случаев, необходимо применение

различных методов подготовки декоративных коллекционных минералов для их дальнейшего исследования и экспонирования.

В настоящее время удаление плотных минеральных образований, скрывающих поверхность коллекционных друз, осуществляется механическими способами с использованием ручных инструментов, часто приводящих к образованию механических повреждений, таких как сколы, трещины и микротрещины, которые существенно ухудшают внешний вид декоративных минералов, что в свою очередь снижает их ценность. При этом используемые способы обработки являются время- и энергозатратными, что влечет за собой существенные экономические потери. Одним из способов, позволяющим нетравматично и эффективно очистить коллекционные образцы от минеральных загрязнений может быть избирательное химическое травление, при котором активные компоненты раствора удаляют паразитные, загрязняющие декоративные друзы, минеральные ассоциаты, не взаимодействуя при этом с очищаемыми минералами.

Селективность процессов химического травления обусловлена различием в химической устойчивости целевого продукта и вмещающей породы. При этом химическая устойчивость зависит как от химического состава, структуры и характера химических связей в минералах, так и от физико-химических свойств

раствора и условий проведения процесса травления [2]. Удаление минеральных загрязнений состоит из этапа подвода реагентов к поверхности минерала, за счет разной концентрации активных компонентов в объеме травителя и на границе раздела минерал-раствор, их адсорбции на поверхности, протекания химической реакции с образованием растворимых продуктов и их десорбции в объем раствора [3]. В случае образования малорастворимых продуктов реакции происходит образование на реакционной поверхности слоя инертного вещества, толщина которого растет по мере протекания процесса, при этом скорость растворения постепенно снижается вплоть до полной пассивации процесса [4], поэтому при выборе состава травящего раствора важно учитывать растворимость и устойчивость образующихся продуктов химического взаимодействия.

Различные способы химической очистки минеральных друз были известны и ранее [5], однако их применение, как правило, сводилось к несистемным попыткам удаления плотных минеральных образований, загрязняющих декоративные образцы, без учета химических свойств минералов и парагенетических особенностей друз. Ближайшими аналогами предлагаемого метода можно считать работы по обогащению кристаллосырья демантоида, берилла и изумруда, в которых применение методов химического травления доказали свою эффективность и перспективность данного направления [6-8].

### Экспериментальная часть

В качестве примера для демонстрации протекания процессов химической очистки были выбраны образцы цветного турмалина Малханского

Таблица 1. Примеры изменения массы иштупных проб турмалина, за счет удаления загрязняющих минералов

| Образец | Начальная масса | Время травления, ч |                 |       |                 |       |                 |       |                 | Общая потеря массы % |
|---------|-----------------|--------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|----------------------|
|         |                 | 24                 | Потеря массы, % | 48    | Потеря массы, % | 72    | Потеря массы, % | 96    | Потеря массы, % |                      |
| 1       | 85,45           | 80,51              | 5,78            | 78,65 | 2,17            | 76,88 | 2,07            | 75,79 | 1,28            | 11,30                |
| 2       | 14,01           | 12,17              | 13,13           | 11,08 | 7,78            | 10,36 | 5,14            | 10,01 | 2,50            | 28,55                |

Анализируя зависимость потерь массы (рис.1.) и изменения потерь массы (рис.2.) образцов турмалина от времени воздействия химических реагентов, можно сделать вывод о том, что с увеличением времени травления скорость процесса снижается (рис.1.), в то же время уменьшаются и потери массы образцов за каждые сутки проведения эксперимента (рис.2.). Причиной этого в основном является уменьшение реакционной поверхности за счет удаления части минеральных загрязнений, что

месторождения, которые представляли собой как отдельные кристаллы, так и друзы турмалина, покрытые плотными минеральными рубашками и корками минералов, не позволяющими полноценно просматривать кристаллы турмалина и ухудшающими их декоративные качества. В эксперименте участвовало более 20 образцов иштупных проб турмалина Малханского месторождения массой от 7 и до 115 гр. Для исследования минерального состава образцов были применены стереологические методы, с последующим заверением результатов определения минералов методами рентгенофазового анализа, по результатам которых помимо турмалина, были обнаружены такие минералы, как альбит и кварц, образующие плотные минеральные образования на кристаллах турмалина, и слюды (лепидолит).

В качестве травящего раствора была подобрана смесь HF (конц. 37%, ХЧ) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц. 92%, ХЧ) в соотношении 1:1. Выбор данных реагентов был основан на том, что плавиковая кислота является единственным химическим веществом, взаимодействующим с кварцем, а серная кислота проявляет свойства активного травителя в присутствии сильных кислот, образует растворимые соли, а также может являться катализатором реакции. Кроме выбранных реагентов возможно использование и других кислот, к примеру, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в комбинации с HF.

Проведение эксперимента осуществлялось помещением предварительно взвешенных иштупных проб турмалина в травитель на контрольные промежутки времени: 24, 48, 72 и 96 часов при 22°C, после которых происходило повторное взвешивание и стереологическое изучение изменений в образцах. В качестве примера приведены результаты травления двух иштупных образцов турмалина (табл.1.).

хорошо демонстрируется в образце 1, для которого скорость растворения паразитных ассоциатов снизилась более чем в 2,5 раза после удаления части минеральных корочек за первые 24 часа эксперимента (таблица 1) и оставалась практически постоянной, когда существенных изменений размеров реакционной поверхности не наблюдалось. Так же на снижение скорости в некоторой степени может влиять уменьшение концентрации активных компонентов в растворе, в результате их расходования в химических

реакциях, и накопления продуктов реакций как на поверхности минералов, что может привести к ее частичной или полной пассивации, так и в объеме раствора.

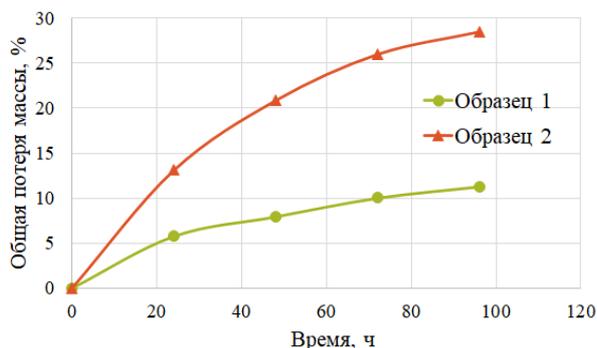


Рис. 1. Зависимость потерь массы штуфных проб турмалина от времени травления

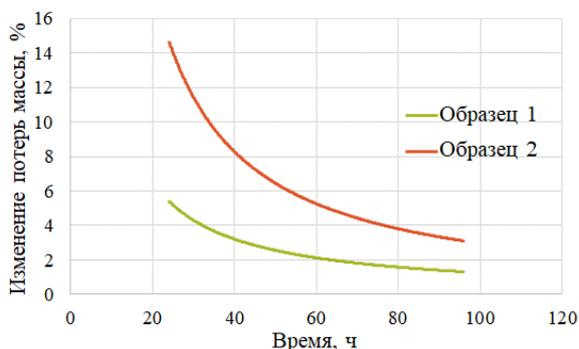


Рис. 2. Зависимость изменения потерь массы штуфных проб турмалина от времени выдержки образцов в травителе

Обработка коллекционных друз турмалина Малханского месторождения смесью HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на протяжении 96 часов позволила обнажить кристаллы турмалина более чем на 30% без образования различных дефектов, ухудшающих декоративные качества образцов турмалина (рис.3.). Кроме того, в результате воздействия травителя на образец 3 кварц, находящийся в тесном срастании с турмалином, отдекорировался и стал визуально выделяться (рис.3. правая фотография, белый кристалл), что делает возможным применения предлагаемого метода очистки декоративных друз турмалина также в качестве способа сепарации ювелирного и кристаллооптического сырья.



Рис.3. Штуфная проба (образец 3) турмалина Малханского месторождения до и после удаления поверхностных загрязнений. Исходная степень обнажения кристалла турмалина - 60%, степень обнажения кристалла после травления - 90%

Положительные результаты по удалению минеральных загрязнений с поверхности декоративных коллекционных образцов были достигнуты и для других групп минералов. Так было замечено, что HCl хорошо подходит для очистки декоративных друз, состоящих из минералов, устойчивых к ее действию, от глинистых (силикатных) паразитных ассоциатов и карбонатных образований (рис.4), удаляющихся травителем в течение 1 суток.



Рис.4. Друза андрадита с кварцем до и после травления

Для кварцевых друз возможно применение травителей, содержащих HF в смеси с различными кислотами, например, HCl, а также с другими кислотами (рис.5), которые подобно H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> могут быть активными травителями в присутствии сильной минеральной кислоты, однако время выдержки образцов в подобных травителях должно быть ограничено, так как в ином случае может произойти чрезмерное травление кварца, приводящее к ухудшению внешнего вида или, в некоторых случаях, к разрушению кристаллов.



Рис.5. Кварцевая друза до и после травления в смеси HF с лимонной и уксусной кислотами на протяжении 10 минут и в HCl - 1 сутки.

Комбинированный травитель на основе HF и HCl также может применяться для обнажения кристаллов топаза, что позволяет обнажить кристалл более чем на 50% за сутки (рис.6).



Рис.6. Кристалл топаза до и после травления сутки в смеси HCl и HF в соотношении 1:1. Исходная степень обнажения кристалла - 20%, степень обнажения после травления - 70%.

Вышеприведенные данные являются только частью полученных авторами успешных результатов по очистке коллекционных декоративных друз минералов от загрязнений, удаляемых растворами травителей с HCl или другими кислотами. Также, была установлена возможность использования нейтральных и щелочных растворов для различных случаев загрязнения минералов паразитными ассоциатами.

#### Выводы

1. В зависимости от свойств минералов и парагенетических особенностей декоративных друз возможно подобрать такие травители и условия травления, которые будут воздействовать только на необходимые минералы загрязнители, образующие «присыпки» (большое число мелких кристаллов), корочки и рубашки на поверхности друз, которые скрывают и не дают полноценно изучить коллекционные образцы, а также снижают их декоративные свойства.

2. Методы химической очистки при правильном подборе травителей и условий протекания процесса очистки позволяют полностью удалять поверхностные минеральные загрязнения, при этом не травмируя и не ухудшая внешнего вида целевых кристаллов. Так применение избирательного химического травления для образцов турмалина Малханского месторождения позволяет увеличить площадь обнажения кристаллов более чем на 30% за 96 часов травления смесью HF (конц. 37%, ХЧ) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц. 92%, ХЧ) в соотношении 1:1 при 22°C со скоростью растворения минеральных загрязнений 2,5–7 %/сутки.

3. Предлагаемый инновационный способ подготовки декоративных коллекционных минералов позволяет снизить экономические потери и сохранить

качество извлекаемого друзового материала, за счет исключения рисков формирования механических повреждений.

#### Список литературы

1. Коллекции Минералогического Музея им. А.Е. Ферсмана [Электронный ресурс] // URL: [https://fmm.ru/Коллекции Минералогического Музея им. А.Е. Ферсмана](https://fmm.ru/Коллекции_Минералогического_Музея_им._А.Е._Ферсмана) (дата обращения 12.05.2023)
2. Черняк А.С. Химическое обогащение руд. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
3. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение: Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 492 с., ил.
4. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М., «Химия», 1977. – 272 с.
5. Киевленко Е.Я., Чупров В. И., Драмшева Е. Е. – Декоративные коллекционные минералы. – М.: Недра, 1987. 223 с., ил.
6. Ахметшин Э. А., Пузырёва Ю. Н. Способ травления сырья ювелирного берилла методом избирательного химического травления [Текст] : пат. 2661134С1 Рос. Федерация : МПК С22В35/00 / заявл. 29.11.17; опубл. 11.07.18.
7. Ахметшин Э. А., Шагалова Ю.С. Способ нетравматичного извлечения сырья ювелирного демантоида методом избирательного химического травления [Текст]: пат. 2783746С1 Рос.Федерация/ заявл. 12.09.21; опубл. 16.11.22.
8. Шагалова Ю.С., Ахметшин Э.А., Ахметзянов И.Р. Применение метода избирательного химического травления для нетравматичного извлечения кристаллосырья ювелирного берилла Мальшевского месторождения // X Международная научная конференция молодых ученых «Молодые – Наукам о Земле» - 2022. – С. 42-46.

УДК 679.8

Ахметшин Э.А., Бородкина А.А.

## Влияние удельной нагрузки на последовательность обработки шлифованием на примере изготовления круглой бриллиантовой огранки

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель кафедры химии и технологии кристаллов;

Бородкина Анастасия Александровна – студентка; [nastyaborodkina2001@gmail.com](mailto:nastyaborodkina2001@gmail.com).

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

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

*Было изучено влияние удельной нагрузки на скорость шлифования. Увеличение удельной нагрузки на образец приводит к увеличению скорости обработки. Было продемонстрировано влияние учета удельной нагрузки на время изготовления камней с круглой бриллиантовой огранкой при изменении последовательности операций. Схемы изготовления огранки, учитывающие удельную нагрузку, показали снижение затрат времени до 20%. При прочих равных условиях, можно оптимизировать технологические процессы абразивной обработки, сократив затраты времени и труда, учитывая влияние удельной нагрузки на шлифование.*

*Ключевые слова: шлифование, удельная нагрузка, огранка, структурно-нарушенный слой.*

### Influence of the specific load on the machining sequence by the example of making a round brilliant cut

Akhmetshin E.A., Borodkina A.A.,

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

*The effect of the specific load on the grinding speed was studied. An increase in the specific load on the specimen leads to an increase in the machining speed. The effect of considering the specific load on the production time of round brilliant cut stones when changing the sequence of operations was demonstrated. Facet making schemes that take into account the specific load have shown a 20% time reduction. All other things being equal, it is possible to optimize the technological processes of abrasive processing by reducing the time and labor costs, taking into account the influence of the unit load on grinding.*

*Key words: grinding, specific load, faceting, structurally disturbed layer.*

#### Введение

Влияние таких параметров как смазывающе-охлаждающих жидкостей (СОЖ), тип связки и зернистость абразива на процесс шлифования изучалось ранее в ряде работ [1-3], но влияние удельной нагрузки слабо освещено в литературе, несмотря на то что от нее существенно зависит скорость шлифования. Под удельной нагрузкой подразумевается приложенная нагрузка на поверхность, отнесенная к её площади. При одинаковой приложенной нагрузке шлифование поверхности меньшей площади происходит быстрее шлифования поверхности большей площади. Учитывая это, возможно применение новых схем абразивной обработки с измененными последовательностями нанесения граней, начиная с поверхностей с меньшей площадью, позволяющих повысить производительность процесса.

#### Экспериментальная часть

Для выявления влияния удельной нагрузки на процесс шлифования были проведена серия экспериментов с различными нагрузками с использованием различных абразивных инструментов. В качестве экспериментального материала использовался монокристаллический кварц, так как это распространенный и доступный материал, нашедший применение во многих областях промышленности: оптической, ювелирной, электронной, радиотехнической и др. [4-5] Были изготовлены образцы цилиндрической формы разных диаметров, затем проведены серии экспериментов по формированию структурно-нарушенного слоя с

различными режимами шлифования с учетом удельной нагрузки.

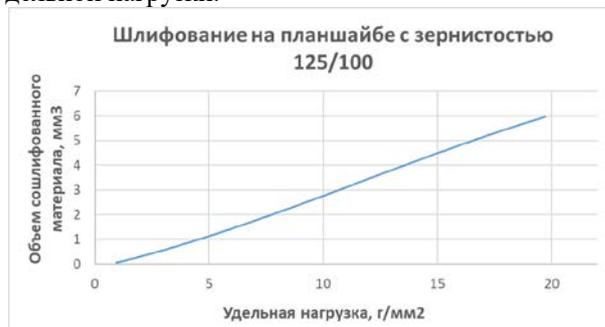


Рис. 1. Зависимости объема сошлифованного материала от удельной нагрузки при шлифовании на планшайбе с зернистостью 125/100.

Результат эксперимента демонстрирует зависимость глубины сошлифованного материала от удельной нагрузки. Процесс шлифования подразумевает микрорезание и удаление поверхностных слоев материала, с увеличением объема удаленного материала увеличивается и скорость обработки. Таким образом, регулируя удельную нагрузку можно влиять на скорость шлифования.

В качестве демонстрации применения таких закономерностей можно оптимизировать в том числе обработку ювелирных камней. Ограниченные ювелирные камни как оптические системы, имеющие большое количество поверхностей. Существуют различные схемы их изготовления, классической считается схема огранки КР-57. [6] Она хорошо известна, широко применяется при изготовлении

ограниченных вставок из различных материалов, в том числе бриллиантов. В работе [7] были проведены эксперименты по получению данной огранки при нанесении граней в другой последовательности. Огранка проводилась на образцах топаза и фианита. Шлифование проводилось по трем схемам (рис. 2, 3):

1) классической – по этой схеме большее время тратится на обдирку, а постановка парных клиньев последним этапом на короне и павильоне повышает сложность точной настройки на их симметричные постановку, которая учитывает высоту (рис. 2, А);

2) схеме начала работы с клиньев - первоначально идет постановка 16 клиньев, рисунок огранки наносится быстрее и более точно, за счет начала работы с меньших по площади граней (рис. 2, Б);

3) схеме с предварительным приданием короне и павильону конусообразной формы, когда заготовка подшлифовывается по кругу под определенным углом, с последующей располировкой клиньев и граней – позволяет удалить значимый объем материала на этапе шлифовки и сразу перейти к этапу полировки (рис. 3).

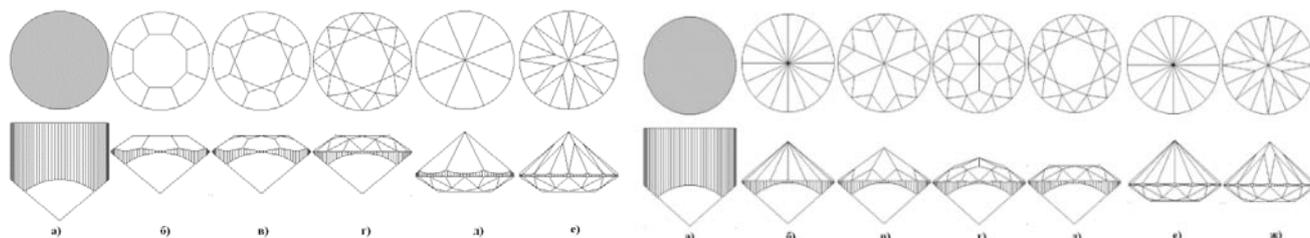


Рис.2. А. Последовательность обработки, начинающаяся с основных граней, где а) общий вид заготовки, б) шлифовка 8 граней короны, в) шлифовка не парных клиньев, г) шлифовка парных клиньев, д) шлифовка 8 граней павильона е) шлифовка парных клиньев павильона; Б. Последовательность обработки, начинающаяся с парных клиньев, где а) общий вид заготовки б) шлифовка 16 клиньев короны, в) шлифовка основных граней г) шлифовка не парных клиньев е) шлифовка парных клиньев павильона ж) шлифовка граней павильона. [7]

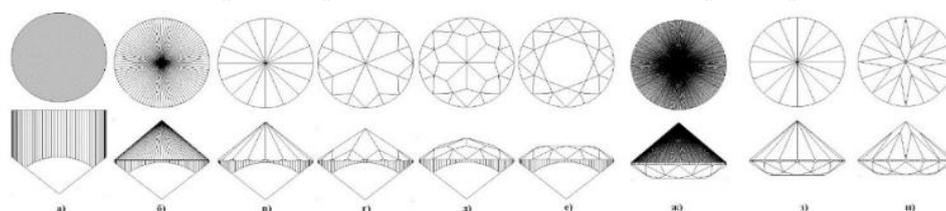


Рис.3. Последовательность обработки, начинающаяся с парных клиньев, где а) общий вид заготовки б) шлифовка 16 клиньев короны, в) шлифовка основных граней г) шлифовка не парных клиньев е) шлифовка парных клиньев павильона ж) шлифовка граней павильона. [7]

При классической схеме нанесения граней обдирка занимает большее количество времени, т.к. первоначально обрабатываются грани с большей площадью, а также постановка парных клиньев последним этапом повышает сложность точной настройки на их симметричные постановку, которая учитывает высоту. Во второй же схеме первоначально идет постановка 16 клиньев, что так же позволяет экономить время за счет шлифовки элементов меньшей площади, а постановка наибольшей по площади грани – площадки – идет в последнюю очередь. Третья схема позволяет удалить значимый объем материала на этапе шлифовки и сразу перейти к этапу полировки, но т.к. при такой обработке отсутствуют подшлифованные грани, затраты времени, необходимого на полировку становятся прямо пропорциональны диаметру камня.

По классической схеме первой наносится площадка, в то время как в предложенных схемах площадка изготавливается сошлифовыванием шипа, образованного другими гранями. Удельные нагрузки в первом и втором случаях различаются. Приложенная нагрузка постоянна, а удельная нагрузка меняется в зависимости от площади шлифуемой грани. В первом случае обработка начинается сразу с поверхности большой площади. Во втором случае площадь обрабатываемой поверхности будет увеличиваться от размеров точки схождения граней до размеров

площадки, площадь которой составляет 55-63% от диаметра камня [8]. Следовательно, во втором случае удельная нагрузка будет значительно больше и скорость шлифования выше.

За счет изменения порядка постановки граней сначала шлифуются грани с меньшей площадью, следовательно, будет сохраняться высокая скорость шлифования за счет большего давления на кв. мм поверхности обрабатываемой грани, соответственно скорость обработки камня возрастает. Эксперименты проводились с камнями разного диаметра: 3, 4, 5, 7 и 11 мм. Схема 2 для камней с диаметров до 7 мм включительно применялась в двух вариантах: с использованием (схема 2) и без использования обдирки (схема 2а) перед огранкой. В результате были получены следующие данные (Таблица 1).

Эксперименты показали, что в результате изменения последовательности этапов огранки, сокращение времени обработки может составлять до 18 % по сравнению с классической схемой. Данные схемы применялись также при огранке фианитов размером 4, 7 и 11 мм. [7] Указанные зависимости скорости обработки от последовательности оказались одинаковы для топаза и фианита, что означает постоянство эффективности принципа различного чередования этапов шлифования для анизотропных и изотропных материалов.

Таблица 1. Затраты времени на огранку полуфабрикатов из из топаза диаметров 3,4,5,7 и 11 мм по различным схемам.

| Диаметр | Схема | Итог    | Затраты времени относительно схемы 1 | Разница  |
|---------|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 3       | 1     | 0:08:15 | 100 %                                |          |
|         | 2а    | 0:09:15 | 112,12 %                             | +12,12 % |
|         | 3     | 0:06:45 | 81,81 %                              | -18,19 % |
| 4       | 1     | 0:19:00 | 100 %                                |          |
|         | 2а    | 0:18:15 | 96,05 %                              | -3,95 %  |
|         | 3     | 0:15:30 | 81,58 %                              | -18,42 % |
| 5       | 1     | 0:11:00 | 100 %                                |          |
|         | 2а    | 0:10:15 | 93,18 %                              | -6,82 %  |
|         | 3     | 0:13:30 | 122,72 %                             | +22,72 % |
| 7       | 1     | 0:30:00 | 100 %                                |          |
|         | 2     | 0:28:00 | 93,3 %                               | -6,7 %   |
|         | 2а    | 0:24:30 | 81,6 %                               | -18,4 %  |
|         | 3     | 0:25:00 | 83,3 %                               | -16,7 %  |
| 11      | 1     | 0:27:45 | 100 %                                |          |
|         | 2     | 0:24:30 | 88,29 %                              | -11,71 % |
|         | 3     | 0:30:00 | 108,11 %                             | +8,11 %  |

### Заключение

Шлифование граней с меньшей площадью происходит быстрее шлифования граней с большей площадью. Это происходит из-за того, что при одинаковой приложенной нагрузке на поверхности с меньшей площадью создается большая удельная нагрузка.

При использовании схем изготовления изделий с началом обдирки с поверхностей с меньшей площадью, то есть с большей удельной нагрузкой можно повысить скорость абразивной обработки и получить соответствующую экономическую эффективность.

При прочих равных условиях изменение технологической последовательности нанесения граней повышает скорость изготовления огранки за счет начала обработки с большей удельной нагрузкой. Так, например, при изготовлении огранки КР-57 по схеме 3, при начале работы с формообразования конуса, соответствующая экономия времени обработки на камнях малых размеров (до 4 мм) может достигать 20 % по сравнению с классической схемой. Возможность оптимизации по конкретной схеме напрямую связана с размером камня.

Примененные схемы показали одинаковые закономерности на топазе и фианите, что указывает на то, что процесс шлифования можно оптимизировать независимо от материала, меняя только последовательность операций.

### Список литературы

1. Магура Б.О., Гончар И.Н. Анализ влияния твердости абразивных кругов на длину шлифования и их взаимосвязь с твердостью обрабатываемого материала // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2008. – №21. – С. 248-250.

2. Ефремов В.В., Кутовой С.С., Агошков А.В. Особенности подбора зернистости абразивного инструмента при шлифовании напыленных покрытий коленчатых валов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. – 2016. – №. 8. – С. 133-137.

3. Казьмина К.В., Ахметшин Э.А. «Влияние состава смазывающе-охлаждающих жидкостей на характер шлифования монокристаллического кварца» // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2016. –Т. 30. –№3 (172). – С. 152.

4. Балицкий В.С., Лисицина Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней – Москва: Недра, 1981. – 158 с.

5. Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни – Москва: Недра, 1987 – 282 с.

6. Щербань Л. М. Огранка алмазов в бриллианты. – К.: Выща шк. Головное изд-во, 1988. – 200 с.

7. Ахметшин Э. А., Давыдов С.С., Чердниченко А. Г. Оптимизация последовательности обработки ювелирных камней по схеме «Кр-57». – Геммология. Материалы IX научной конференции. – Сборник статей. – Томск, 2019. – 208 с.

8. ГОСТ Р 52913-2008 Бриллианты. Классификация. Технические требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 апреля 2008 г. N 86-ст : введен впервые : дата введения 2009-01-01 / разработан ООО "Смоленский геммологический центр" и ОАО "ВНИИАЛМАЗ" по заказу Ассоциации российских производителей бриллиантов. – Москва : Стандартинформ, 2008.

УДК 54-77

Ахметшин Э.А., Клишкин И.А.

## Радиационное воздействие как метод модифицирования бледноокрашенных ювелирных корундов

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель;

Клишкин Иван Александрович – студент 1 курса магистратуры; klimkin.ivan.aleksandrovich@gmail.com

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

*В статье рассматривается результат радиационного воздействия на природные бледноокрашенные ювелирные корунды (сапфиры). С помощью рентгеновского излучения энергией 20 килоэлектронвольт за 18 часов удалось сформировать новые центры окраски у отобранных кристаллов и сменить их исходную серо-голубую цветовую гамму на жёлто-зелёную. Полученные результаты могут быть использованы для создания новой перспективной технологии по облагораживанию бледноокрашенных ювелирных корундов.*

*Ключевые слова: сапфир, модифицирование, облучение, рентгеновское излучение*

## Radiation exposure as a method of modifying pale colored jewelry corundums

Akhmetshin E.A., Klimkin I.A.

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

*The article considers the result of radiation exposure to natural pale colored jewelry corundums (sapphires). Using X-ray radiation with an energy of 20 kiloelectronvolts in 18 hours, it was possible to form new color centers in the selected crystals and change their original gray-blue color scheme to yellow-green. The obtained results can be used to create a new promising technology for the refinement of pale-colored jewelry corundums.*

*Keywords: sapphire, modification, irradiation, X-ray radiation*

### Введение

Корунд на сегодняшний день является одним из важнейших материалов для многих отраслей технической промышленности. Это связано с уникальным набором свойств, которым обладает данное вещество. Высокая твёрдость (9 по относительной шкале твёрдости Мооса) позволяет применять корунд в качестве абразивного материала. Радиационная и термическая стойкости, а также высокая теплопроводность делают это вещество незаменимым в аэрокосмической промышленности. Сферы микроэлектроники и фотоники также не могут обойтись без корунда – это подложки для полупроводниковых приборов и лазерные тела. Помимо технических сфер применения, корунд, а точнее его природные разновидности, обладающие высокой прозрачностью, такие как рубины, синие и фантазийно окрашенные сапфиры, являются драгоценными камнями и служат как в качестве государственных валютных средств, так и в качестве вставок в ювелирные украшения [1, 2].

Для подобных целей на месторождениях отбираются ювелирные корунды наиболее яркого и насыщенного цвета. Но из-за постепенной выработки центров добычи, доля подобного материала уменьшается. Вместе с тем, доля бледноокрашенного камнесамоцветного сырья возрастает [1].

Для улучшения цветовых характеристик и, как следствие из этого, достижения большей коммерческой прибыли такие бледноокрашенные ювелирные корунды традиционно подвергают термическому воздействию. Но зачастую отжиг не приносит удовлетворительного результата. Это связано с тем, что подобные корунды не могут образовывать собственные центры окраски из-за

довольно низкого (менее 0,01<sub>масс%</sub>) содержания хромофорных примесей, таких как ионы железа, титана, хрома или ванадия [1, 3].

В таких случаях применяют радиационное воздействие. Оно позволяет улучшить цветовые характеристики бледноокрашенных ювелирных корундов, плохо поддающихся термообработке. Вместе с этим, коммерческая ценность подобных камней возрастает. Ещё одним плюсом данного метода воздействия является то, что его следы достаточно трудно обнаружить при геммологической экспертизе [4].

Радиационное воздействие может быть следующих видов: рентгеновское и гамма-излучение, пучки электронов, протонов и нейтронов. В этой работе выбор был сделан в пользу именно рентгеновского излучения по следующим причинам. Во-первых, рентгеновское излучение не вызывает остаточную радиоактивность в образце, как в случае с нейтронным облучением. Во-вторых, оборудование для генерации рентгеновского излучения более доступно и просто в эксплуатации. В-третьих, темы воздействия рентгеновского излучения на ювелирные корунды и устойчивости их оптико-спектральных характеристик после воздействия излучения на кристалл мало освещены в литературе [2, 4].

### Экспериментальная часть

Для экспериментальной работы было просмотрено около 200 кристаллов ювелирного корунда. Из них была сделана выборка, главным критерием которой была наименьшая интенсивность окраски камня. По её итогу было отобрано 10 бледноокрашенных ювелирных корундов (рис. 1) примерно одинакового размера и массы.



Рис. 1 (А, Б, В). Бледноокрашенные мадагаскарские ювелирные корунды

Стоит отметить, что исследуемые образцы ранее термически обрабатывались в среде кислорода и азота при температурах 1100 – 1600 °С. Заметных цветовых изменений выявлено не было.

После проведения отбора ювелирные корунды были подвергнуты измерениям их физических параметров. Длина, ширина и толщина определялись с помощью штангенциркуля, масса – на геммологических весах «Diamond A03». Оценка цвета слабоокрашенных ювелирных корундов проводилась по системе GIA с применением малого набора эталонов «GIA GemSet». У некоторых образцов была отмечена отчётливая зональность окраски и газо-жидкостные включения в виде штор.

Для дальнейших спектральных анализов, а также более наглядного наблюдения за изменениями окраски ювелирных корундов из отобранных кристаллов были изготовлены плоскопараллельные полированные шлифы (рис. 2) с толщиной, в среднем, 1 мм, которые также были подвергнуты вышеупомянутым процедурам.



Рис. 2 (А, Б, В). Полированные шлифы из отобранных ювелирных корундов

Спектрометрический анализ осуществлялся на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS с использованием диафрагмы ( $\varnothing = 2,5$  мм) в диапазоне 200 – 1100 нм. Данные обработаны компьютером с программным обеспечением OriginPro 8. Спектральный анализ показал, что все образцы имеют схожий состав по примесям, образующим хромофорные центры. Об этом говорит полное или частичное перекрыwanie спектральных линий на полученном графике.

Рентгеновское облучение ювелирных корундов проходило на специализированной установке с катодной трубкой следующих параметров: молибденовый катод, напряжение – 40 кВт, сила тока – 50 мА, энергия рентгеновского излучения – 20 кэВ. Время облучения образцов суммарно составило 18 часов. Величина поглощённой дозы ювелирными корундами равняется 194,4 кГр. После проведения эксперимента корундовые шлифы были снова подвергнуты спектральному анализу.

В результате рентгеновского облучения образцы приобрели выраженный желтоватый оттенок (рис. 3).

У некоторых из ювелирных корундов наблюдается усиление исходной синей, сине-зелёной составляющей окраски. Отмеченная ранее цветовая зональность сохранилась и стала более выраженной. Оценка приобретённого цвета шлифов проходила с использованием набора эталонов «GIA GemSet».



Рис. 3. (А, Б, В) Изменение цвета корундовых шлифов после рентгеновского облучения

После процедуры оценки цвета был проведён повторный спектрофотометрический анализ с целью выявления причин образования наблюдаемой окраски у облучённых корундовых шлифов (рис 4).

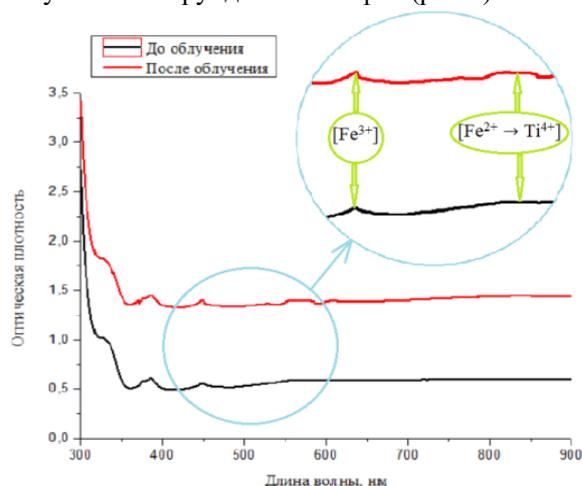


Рис. 4. Спектральный анализ полированных корундовых шлифов после рентгеновского облучения

Он показал значительное увеличение оптической плотности у корундовых шлифов. Это связано с образованием в ходе облучения точечных радиационных дефектов внутри кристаллов. Выделенные пики поглощения после эксперимента стали более выраженными. Это указывает на усиление сине-зелёной составляющей окраски у некоторых образцов, о которой говорилось ранее.

В результате был сделан вывод о том, приобретённая цветовая гамма кристаллов, вероятно, является результатом не только образования дырочных центров окраски  $[O^-]$ , но и взаимодействия рентгеновского излучения и хромофорных центров кристалла  $[Fe^{3+}]$  и  $[Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}]$ .

В похожей работе по облучению ювелирных корундов [5] были продемонстрированы результаты гамма- и электронного облучения сапфиров-фенси. Согласно её результатам, цветовая гамма практически всех использованных камней после эксперимента сместилась в жёлтую часть спектра. То же самое произошло и с нашими образцами. Стоит обратить внимание на механизмы радиационного окрашивания ювелирных корундов. В случае гамма-облучения наблюдаемый жёлтый цвет связан с образованием в

кристаллах дырочных центров окраски  $[O^-]$ . Такое окрашивание является обратимым и может исчезнуть при нагревании камня. Электронное же облучение, помимо образования дырочных центров окраски  $[O^-]$ , вероятно затронуло валентное состояние хромофорных центров и инициировало переход  $[Fe^{2+}]$  в  $[Fe^{3+}]$ , что в свою очередь дало более стойкое жёлтое окрашивание кристаллов. Этот факт показывает схожесть электронного и рентгеновского воздействий.

Известно, что радиационные центры окраски могут быть неустойчивыми [5]. В связи с этим был проведён эксперимент, который заключался в выдержке облучённых корундовых шлифов в течение 1000 часов под действием солнечного света. По его окончании образцы были подвергнуты дополнительному спектральному анализу, результаты которого были сравнены с полученными ранее данными (рис. 5).

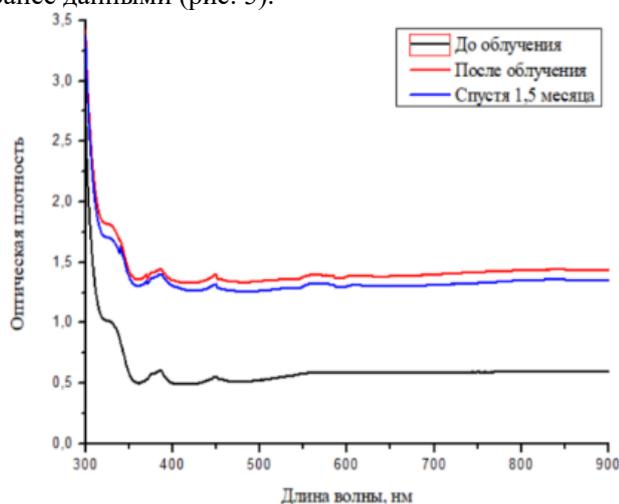


Рис. 5. Повторный спектрофотометрический анализ облучённых корундовых шлифов

Спектрофотометрический анализ показал незначительное снижение оптической плотности у облучённых образцов. Это связано с разрушением наиболее неустойчивых точечных радиационных

дефектов внутри кристалла ювелирного корунда. Положение и размеры пиков поглощения остались неизменными.

### Заключение

Воздействие рентгеновских волн энергией 20 кэВ на природные ювелирные корунды в течение 18 часов позволяет не только получить дырочные центры окраски  $[O^-]$ , но и, вероятно, добиться взаимодействия собственных хромофорных центров кристаллов  $[Fe^{3+}]$  и  $[Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}]$  с излучением. Устойчивое во времени изменение окраски у облучённых камней свидетельствует о том, что описанный вид радиационного воздействия впоследствии может быть использован в качестве метода модифицирования цветовых характеристик подобных бледноокрашенных ювелирных корундов.

### Список литературы

1. Нассау К. Облагораживание драгоценных камней: Монография. – 2-е изд. – Великобритания: Оксфорд, 2012 – 252 с.
2. Ахметшин Э. А., Чередниченко А. Г., Сахаров Д. А. Технология облагораживания ювелирных камней и материалов – Москва, 2020 – 99 с.
3. Ахметшин Э. А., Бгашева Т.В. Изменение окраски природных цветных сапфиров методом термообработки. // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2010. – №9. – с. 9-15.
4. Бекман И. Н. Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения: Учебник для ВУЗов. – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2019. – 493 с.
5. Ахметшин Э.А., Бгашева Т.В., Жариков Е.В. Влияние гамма- и электронного облучения на окраску цветных сапфиров. // Сборник статей XIII Всероссийской научно-практической конференции и смотра-конкурса работ студентов и аспирантов (с международным участием) по специальности «Технология художественной обработки материалов». – 2010. – с. 91-96.

УДК 66-963/ 66.040.2/ 679.8

Ахметшин Э.А., Купчий К.И.

**Влияние условий термообработки на изменение цветовых характеристик хромдиопсида**

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель кафедры химии и технологии кристаллов; 4966945@mail.ru

Купчий Ксения Ивановна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов; kkupchiy@mail.ru

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

*Инаглинское месторождение — это уникальный источник хромдиопсида на территории Российской Федерации, не имеющий аналогов в мире. Основной объем извлекаемого ювелирного сырья является низкосортным из-за ухудшающих окраску коричневых оттенков и избыточной насыщенности зеленого цвета. Наиболее перспективным методом улучшения цветовых характеристик хромдиопсида является термообработка: например, нагрев до 700-900°C в восстановительной среде позволяет заметно осветлить окраску хромдиопсида, а коричневые разности становятся более зелеными. Предложенный способ изменения окраски может позволить заметно улучшить цветовые характеристики хромдиопсида.*

*Ключевые слова: термообработка, хромдиопсид, Инаглинское месторождение, опико-спектральные характеристики, хромофорный центр.*

**Influence of heat treatment conditions on the change of chrome diopside color characteristics**

Akhmetshin E.A., Kupchii K.I.

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

*The Inaglinskoe deposit is a unique source of chrome diopside on the territory of the Russian Federation, which has no analogues in the world. The bulk of the extracted jewelry raw materials is low-grade due to the brown shades that worsen the color and excessive saturation of green color. The most promising method of improving the color characteristics of chrome diopside is heat treatment: for example, heating to 700-900 °C in a reducing atmosphere makes it possible to noticeably lighten the color of chrome diopside, and brown differences become greener. The proposed method of color change can significantly improve the color characteristics of chrome diopside.*

*Key words: heat treatment, chrome diopside, Inaglinskoe deposit, optical-spectral characteristics, chromophore center.*

**Введение**

Хромдиопсид является ювелирной разновидностью минерала диопсид, моноклинного пироксена, имеющего химическую формулу  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , кристаллическая решетка которого состоит из параллельных кремнекислородных цепочек, соединенных между собой посредством атомов кальция и магния [4]. Примесный состав, характеризующийся наличием в первую очередь хрома, а также железа и титана, обуславливает ярко-зеленую окраску ювелирного камня. В мире существует уникальное месторождение, находящееся на территории России – Инаглинское месторождение ювелирного хромдиопсида. На начало 2016 года числящиеся балансовые запасы хромдиопсида данного месторождения составили около 550 кг ограночного и 400 кг кабошонного сырья [6]. Но при существующих количествах и невысокой удельной стоимости хромдиопсид не пользуется большой популярностью.

Хромдиопсид можно назвать одним из самых перспективных нетрадиционных ювелирных камней, который характеризуется как положительными, так и отрицательными свойствами. Его основной недостаток заключается в избыточной насыщенности зеленого цвета: в малых размерах хромдиопсид смотрится хорошо, но крупные камни порядка 3-10 карат, являющиеся видовыми в ювелирной промышленности, уже имеют густую, темную окраску. Вторая проблема заключается в том, что наиболее

котируемый, ярко-зеленый, цвет имеет лишь небольшая часть хромдиопсида, большая доля обладает желтовато- и коричневатозеленым, так называемыми «болотными», «табачными» цветами (рис. 1). Наличие ухудшающих оттенков в свою очередь влияет на удельную стоимость данного ювелирного камня: если для ярко-зеленого хромдиопсида характерна стоимость на рынке порядка \$60 за карат, то разности «болотного» цвета в среднем могут иметь стоимость \$15 за карат. Таким образом, актуальной задачей является разработка способов по улучшению цветовых характеристик хромдиопсида – уменьшению насыщенности зеленого цвета и устранению ухудшающей составляющей окраски ювелирного камня.

Одним из самых перспективных методов улучшения цветовых характеристик является термообработка. В мировой практике она также является наиболее распространенным и доступным процессом обработки таких ювелирных камней, таких как рубин, сапфир, танзанит, аквамарин, цитрин, циркон, топаз, турмалин и др [5]. Например, данный тип обогащения предполагается использовать для улучшения качественных характеристик корунда, содержащего примеси хромофора переменной валентности [3]. Но в рамках сравнительного анализа важно провести аналогию хромдиопсида с танзанитом. На сегодняшний день танзанит является относительно новым, популярным камнем, имеющим высокую

стоимость за карат. Это связано с тем, что появилась технология облагораживания, которая позволила переводить серо-голубые, желтоватые, коричневатые камни в ярко-синие и фиолетово-синие танзаниты ювелирного качества. Таким образом, в процессе термообработки устраняются нежелательные цвета и камень приобретает свою коммерчески привлекательную окраску.



Рис. 1. Хромдиопсид Инаглинского месторождения в отраженном (слева) и проходящем (справа) свете. На второй фотографии можно оценить различия в цвете кристаллосырья одного месторождения (зеленый и, ниже, «болотный» цвет), что в свою очередь объясняется разным примесным составом хромдиопсида

Процесс термообработки делится на несколько ступеней, в ходе которых материал нагревается с определенной скоростью до определенной температуры, выдерживается при такой температуре, после чего процесс заканчивается и температура в рабочей камере уменьшается с некоторой скоростью. Исходя из этого, можно выделить условия (или параметры), варьируя которыми можно получать различные направления в изменении цветовых характеристик ювелирных камней.

Можно выделить четыре основных параметра процесса термообработки:

1. Среда термообработки, определяющая проходящие окислительно-восстановительные процессы и направление изменения валентности примесных элементов.

2. Рабочая температура (или температура нагрева), выбор которой зависит от температуры протекания

различных процессов и температуры плавления материала.

3. Скорость нагрева/охлаждения; При высоких скоростях могут формироваться термоударные трещины.

4. Время выдержки при рабочей температуре (или время изотермической выдержки), которое зависит от скорости диффузии и др.

На основании этого можно сказать, что выбор режима термообработки и совокупности его параметров определяют результат изменения окраски ювелирных камней.

#### Экспериментальная часть

Для определения подходящих для улучшения цветовых характеристик условий были исследованы образцы хромдиопсида зеленого и «болотного» цвета и проведены эксперименты по термообработке исследуемого материала в различных режимах. Экспериментальные образцы были заранее подготовлены в виде плоскопараллельных полированных пластин для изучения изменения оптико-спектральных характеристик. Для этого в рамках серии экспериментов образцы хромдиопсида были исследованы микроскопически и оптико-спектральными методами, так цветовые характеристики определялись с помощью оптико-спектрального анализа, проведенного на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS, и визуальной оценки цвета набором эталонов GIA Gemset. Для уточнения примесного состава хромдиопсида был проведен зондовый энерго-дисперсионного микроанализ (детектор X-MAX, Oxford Instruments, электронный микроскоп Tescan Vega 3).

Изучение состава хромдиопсида Инаглинского месторождения показало, что у зеленых образцов имеется высокое содержание хрома и наличие железа (табл.1), в то время как «болотные» характеризуются пониженным содержанием хрома, повышенным содержанием железа и присутствием титана (табл.2). Однако для некоторых «болотных» образцов, результаты исследования состава которых не указаны в данной статье, титан может и не присутствовать. По представленным численным данным в весовых процентах в обоих случаях очевиден вклад хрома и, по всей видимости, железа. Но несмотря на это, вклад в коричневую окраску может быть связан не только с железом, но и титаном. Теоретически, титан может и замещать кремний в тетраэдрической позиции.

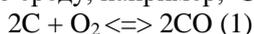
Таблица 1. Примесный состав образца хромдиопсида зеленого цвета

| Статистика             | O     | Na   | Mg    | Al   | Si    | Ca    | Cr   | Fe   |
|------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|------|
| Макс                   | 46,78 | 0,33 | 11,27 | 0,32 | 25,43 | 16,27 | 0,45 | 0,72 |
| Мин                    | 45,52 | 0,24 | 11,16 | 0,28 | 25,18 | 15,16 | 0,38 | 0,58 |
| Усреднение             | 46,06 | 0,3  | 11,22 | 0,31 | 25,32 | 15,73 | 0,4  | 0,65 |
| Стандартное отклонение | 0,5   | 0,04 | 0,04  | 0,01 | 0,1   | 0,4   | 0,03 | 0,05 |

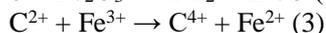
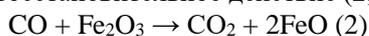
Таблица 2. Примесный состав образца хромдиопсида «болотного» цвета

| Статистика             | O     | Na   | Mg    | Al   | Si    | Ca    | Cr   | Fe   | Ti   |
|------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|
| Макс                   | 45,28 | 0,26 | 11,12 | 0,45 | 25,6  | 17,01 | 0,18 | 1,24 | 0,14 |
| Мин                    | 44,38 | 0,22 | 10,86 | 0,37 | 25,41 | 16,34 | 0,14 | 1,14 | 0,08 |
| Усреднение             | 44,84 | 0,23 | 10,99 | 0,4  | 25,51 | 16,57 | 0,16 | 1,19 | 0,1  |
| Стандартное отклонение | 0,33  | 0,01 | 0,11  | 0,04 | 0,09  | 0,27  | 0,02 | 0,04 | 0,03 |

В серии экспериментов по термообработке хромдиоксида, проводимой в электропечи с резистивным нагревом марки СНОЛ 20/16, позволяющей контролировать нагрев в диапазоне до 1600°C, были получены и положительные, и отрицательные результаты. Так, в условиях термообработки в диапазоне рабочих температур 700-900°C с использованием восстановительного агента было отмечено осветление экспериментальных образцов и, в некоторых случаях, смещение их цветовых координат к зеленой области. Это может быть связано с перестройкой центров окраски и изменением валентности хромофорного элемента в восстановительной среде. Окислительно-восстановительный эффект среды термообработки является важным параметром при нагреве цветных ювелирных камней и определяет, какой процесс будет осуществляться. Например, для железосодержащих сапфиров в восстановительной среде будет осуществляться валентный переход трехвалентного железа  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ , в окислительной среде будет происходить обратный процесс  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  [1]. Восстановительная среда может создаваться в различных условиях, в том числе с использованием различных смесей, образующих в процессе нагрева восстановительную среду, например, СО газ (1).



В качестве восстановительного агента могут использоваться различные формы углерода (аморфный углерод, графит), которые начинают активно создавать необходимую среду при температуре свыше 700°C и, таким образом, оказывать восстановительное действие (2,3).



Окислительная же атмосфера для термообработки создается при проведении процесса в потоках окисляющих газов. Как правило, наиболее распространенной и привычной является окислительная термообработка в среде атмосферного воздуха, где в реакции окисления участвует кислород воздуха (4).



Изменение локализации хромофорных центров хромдиоксида после восстановительной термообработки можно увидеть на отклонении линии спектра поглощения зеленого образца, где в первую очередь можно отметить в целом снижение поглощения после термообработки в области 350-750 нм (рис. 2). На графике видно, что пики хрома становятся выраженными, также появляются и дополнительные отдельные пики, а ранее незаметный характеристический пик, характерный для двухвалентного железа после термообработки стал более выраженным. На основании этого можно говорить о том, что железо смещается в ИК область и, следовательно, видимый диапазон осветляется. То есть, часть железа из окисленной формы перешла в закисную форму ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ).

В вышеупомянутом эксперименте для установления восстановительной среды был

использован углерод (а именно, уголь), но в качестве восстановительного агента теоретически можно было использовать и водород  $H_2$ . Но в случае с хромдиоксидом водород является не самым лучшим выбором агента для термообработки, что связано с проходящими в процессе химическими реакциями: при взаимодействии с атмосферным кислородом образуются гидроксильные группы, нахождение которых в среде может способствовать увеличению насыщенности цвета материала. Это не удовлетворяет целям термообработки хромдиоксида, связанными с уменьшением насыщенности зеленого цвета.

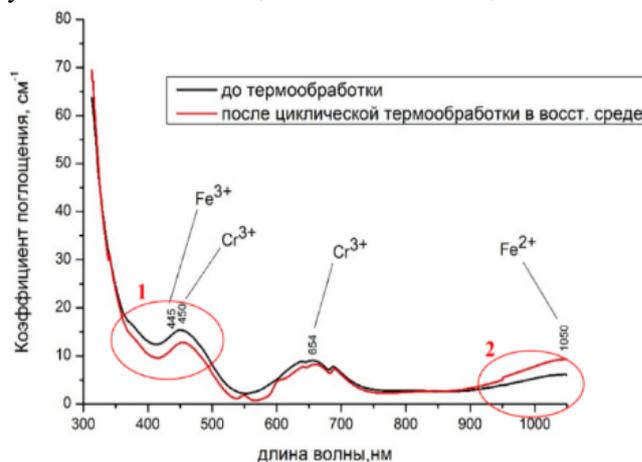


Рис. 2. Спектры поглощения зеленого образца хромдиоксида до и после циклической термообработки в восстановительной среде при температуре 790°C (время выдержки 45 мин). Отмечено положение полос поглощения (нм) и их происхождение для спектра диоксида [2]

Результаты термообработки хромдиоксида в одинаковых температурных условиях, но различных средах, могут являться наглядным примером эффективности использования восстановительных и окислительных агентов для осветления исследуемого материала. На диаграмме цветности СIE показаны смещения цветовых координат хромдиоксида Инаглинского месторождения зеленого цвета, где точкой 1 отмечено исходное состояние образца до нагрева, а 2 является конечной точкой, получаемой в процессе термообработки (рис 3). Модель цветового пространства представляет из себя равномерный спектр, где идет изменение насыщенности цвета от наиболее насыщенного с краю до светлого (в самом центре – белого) по направлению к центру диаграммы. Исходя из целей термообработки хромдиоксида, важным является получение результатов по смещению цветовых координат к центру или в зеленую область поля. Так, можно отметить, что в экспериментах с использованием восстановительного агента происходило смещение цветовых координат к центру поля, что говорит об осветлении исследуемых образцов. Также, в некоторых случаях было получено смещение цвета в зеленую область, однако, большинство экспериментов по термообработке в окислительной среде показало еще большее смещение цвета в желто-коричневую область.

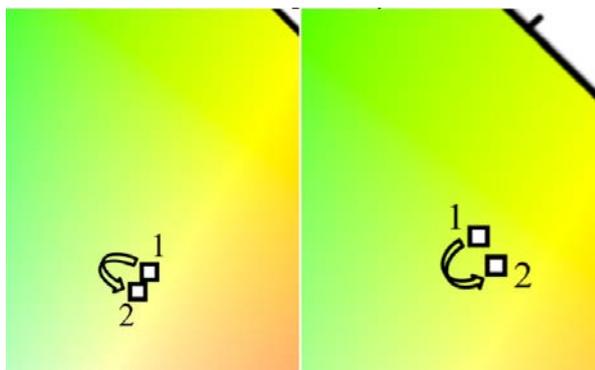


Рис.3. Фрагменты хроматической диаграммы (диаграмма цветности) СИЕ. Зеленый образец хромдиоксида: 1- до термообработки; 2- после термообработки в восстановительной среде (слева) и в окислительной среде (справа) при температуре 790°C в обоих случаях

Эффективность происходящих при термообработке окислительно-восстановительных процессов может также определяться такими параметрами, как рабочая температура и время изотермической выдержки. В одинаковой атмосфере термообработки, но различных заданных условиях по рабочей температуре и времени выдержки, можно получить несколько разные значения окислительного или восстановительного действия атмосферы. То есть, окислительно-восстановительный потенциал атмосферы определяется не только свойствами агента среды, но и температурными условиями его использования. При выборе рабочей температуры следует опираться на свойства материала, так как температура процесса не должна превышать его температуру плавления. Как правило, подбор температуры основывается на целях термообработки и определяется при выполнении экспериментов в различных температурных диапазонах. Например, для хромдиоксида экспериментально был выяснен допустимый диапазон рабочей температуры в пределах от 700 до 900°C, выбор которого связан с наибольшим количеством положительных направлений изменения цветовых характеристик после термообработки. При нагреве уже свыше 950°C наблюдалось противоположное направление в сторону «затухания» цвета образцов и приобретению ими желтого тона, что отмечалось на полученных результатах на диаграмме цветности значительным смещением цветовых координат в желтую область (рис. 4).

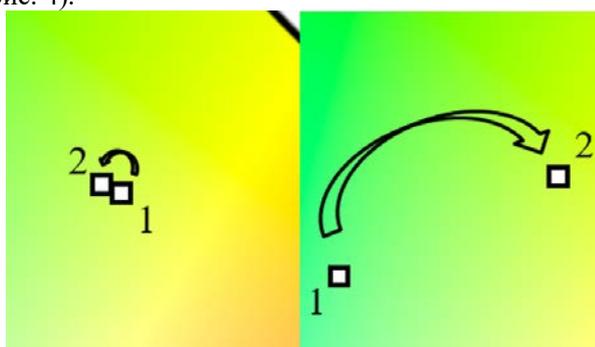


Рис.4. Фрагменты хроматической диаграммы (диаграмма цветности) СИЕ для зеленого образца

хромдиоксида: 1- до термообработки; 2- после термообработки в окислительной среде  
Слева показано смещение цветовых координат образца после термообработки при рабочей температуре 920°C; справа – при рабочей температуре 970°C

Таким образом, выбор тех или иных условий термообработки может существенно влиять на направление смещения цветовых координат цветности. В совокупности наилучшие результаты по улучшению цветовых характеристик были получены с использованием восстановительного агента в диапазоне температур равном 700-900°C.

### Заключение

Возможности в улучшении цветовых характеристик хромдиоксида Инаглинского месторождения могут определяться различными группами факторов, учет которых необходим для достижения положительного результата от его термообработки. В первую очередь этого связано с вариативностью примесного состава хромдиоксида и структурной локализацией его хромофорных элементов. Основной вклад в окраску хромдиоксида вносит наличие примесных элементов хром, железо и титан: для ярко-зеленых разностей характерно повышенное содержание хрома (0,4 и выше вес.%), низкое содержание железа (около 0,65 вес.%) и отсутствие титана, тогда как у разностей «болотного» цвета по сравнению с зелеными пониженное содержание хрома (до 0,2 вес.%) и повышенное содержание железа (больше 1 вес.%), и отмечается присутствие титана. Таким образом, коричневая, «болотная» окраска может быть обусловлена присутствием железо-титанистых хромофорных центров, которые в определенных режимах термообработки могут быть разрушены.

Для термообработки хромдиоксида важным условием является выбор атмосферы: эффективность окислительного или восстановительного действия среды определяет, какой будет происходить процесс при нагреве, и его направленность. Так, трехвалентное железо, которое отвечает за коричневую окраску, можно перевести в другое валентное состояние за счет термообработки в восстановительной среде, и, тем самым, улучшить цветовые характеристики хромдиоксида. Напротив, в окислительной среде происходит обратный процесс: цветовые координаты перемещаются в желто-коричневую область, и хромдиоксид может приобрести желтый оттенок.

Рабочая температура является не менее важным параметром термообработки, от которого также может зависеть окислительно-восстановительный потенциал атмосферы. Определенные диапазоны рабочей температуры позволяют достичь как положительные, так и результаты с обратным эффектом: для хромдиоксида Инаглинского месторождения положительное направление в модификации цвета было получено при температурах

700-900°C, когда при более высоких температурах цвет образцов менялся в обратном направлении и приобретал ухудшающие оттенки.

#### Список литературы

1. Ахметшин Э. А., Бгашева Т. В. Изучение влияния времени воздействия рабочих температур на облагораживание цветных сапфиров при термообработке // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2009. — № 1. — С. 274–280.

2. Бахтин, А.И. Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах: монография / А.И. Бахтин, Б.С. Горобец. - Казань: Изд-во Казанского университета, 1992. - 232 с.

3. Бгашева Т. В., Ахметшин Э. А., Жариков Е. В. Улучшение цветовых характеристик сапфиров фэнси методом термообработки в восстановительной среде

// Успехи в химии и химической технологии. — 2008. — Т. 23, № 9. — С. 13–17.

4. Брэгг, У.Л., Кларингбулл, Г.Ф. Структура минералов/ У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларинбулл; пер. с англ. В.Б. Александрова, М.Т. Дмитриевой, В.А. Дрица, Н.И. Органовой, С.В. Соболевой; под ред. и с пред. В.А. Франк-Каменецкого. – Москва: МИР, 1967. – 389 с.

5. Платонов, А.Н. Природа окраски самоцветов/А.Н. Платонов, М.Н. Таран, В.С. Балицкий. – М.: Недра, 1984. – 196 с.

6. Протокол № 4640 заседания ГКЗ от 20.05.2016 г. по рассмотрению материалов утверждения заключения государственной экспертизы по технико-экономическому обоснованию постоянных разведочных кондиций и подсчёту запасов Инаглинского месторождения вермикулита и хромдиоксида в Республике Саха (Якутия) по состоянию на 01.01.2016 г. (К отчёту Марковой Н.С., инв.№ 523652), 2016 г.

УДК 66-96

Ахметшин Э.А., Рогачевская А.В.

**Улучшение цвета несортного чароитита с применением органического красителя**

Ахметшин Эдуард Анварович – ст. преп.

Рогачевская Александра Вадимовна – студентка; [rogachevskaya.alex@yandex.ru](mailto:rogachevskaya.alex@yandex.ru).

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

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

Уникальный ювелирно-поделочный камень чароит особо ценится за его фиолетовую окраску, однако на его единственном в мире месторождении «Сиреневый камень», расположенном в России, преобладает несортной чароитит с доминирующими серыми оттенками, который не востребован и не используется в промышленности, так как не удовлетворяет требованиям по цвету. Разработанная и описанная авторами статьи методика крашения несортного серого чароитита водным раствором органического прямого синего красителя концентрацией 0,7 г/л позволяет создать стойкую равномерную фиолетовую окраску, соответствующую лучшим по цвету эталонным образцам.

Ключевые слова: чароит, цветовые характеристики, органический краситель, процессы крашения

**Enhancement the color of non-grade charoite using an organic dye**

Akhmetshin E.A., Rogachevskaya A.V.

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

The unique semiprecious stone charoite is especially valued for its purple color, however, the only deposit in the world located in Russia, called Sirenevyi Kamen', is dominated by off-grade charoite with prevailing gray hues, that is not appreciated and is not used in industry, because it is not improved. The authors of the article developed and described the dyeing methodology using a water solution of an organic direct blue dye at a concentration of 0.7 g/l that allows you to create a stable uniform purple color for off-grade charoite, similar to the best color samples.

Key words: charoite, color characteristics, organic dye, dyeing processes

**Введение**

Востребованный во всем мире уникальный ювелирно-поделочный камень чароит отличается насыщенным фиолетовым цветом (рис. 1) и особым рисунком и текстурой, которые складываются из крупных переливчатых лейстов минерального чароита и включений других контрастных – черных, желтых, белых и бесцветных минералов, входящих в горную породу – чароитит.

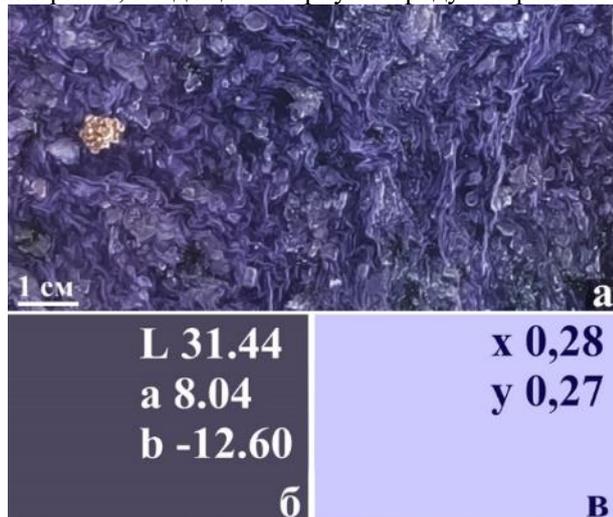


Рис. 1. Эталон чароита по цвету; а – фотография образца, б – демонстрация и код цвета в цветовом пространстве CIE Lab, измеренного с помощью колориметра LS172B; в – демонстрация и код цвета, пересчитанного в цветовое пространство CIE xyY, где не учитывается параметр яркости.

Единственное в мире месторождение, где добывается чароитит, называется «Сиреневый камень» и располагается в России, Иркутской области. Разработка месторождения началась в 60-х годах 20 века и за время эксплуатации объемы качественного сырья значительно уменьшились, за счет чего чароит стал еще более дефицитным камнем.

В настоящее время выход сортового чароита-сырца составляет не более 30% [1] и, согласно требованиям к качеству камнесамоцветного сырья, описанным в действующем ОСТе 1990 года [2], по большей части чароитит на месторождении представлен разностями второго поделочного сорта, так как в основном характеризуется окраской слабой интенсивности. Такой чароитит подходит для облицовочных работ и не может использоваться при создании ювелирных изделий, что делает его не самым прибыльным сырьем. В свою очередь основная масса чароитита на месторождении – более 70% – представлена несортными разностями, которые не удовлетворяют требованиям промышленности по цвету – серый чароит не вызывает интереса у потребителя, так как выглядит непривлекательно. Несортной чароитит не находит применения в промышленности ни в каком виде и при разработке месторождения уходит в отвал, чем приносит убытки горнодобывающему предприятию.

Вне зависимости от цвета чароитита, от количества минеральной чароитовой фазы и других минералов, входящих в состав породы, от текстуры и рисунка на его поверхности, цвет бледных разностей и их товарный вид в целом можно улучшить, тем самым обеспечить востребованность исходно несортного камня на рынке и, соответственно, в ювелирной промышленности.

Известные в настоящий момент методы изменения цвета чароитита никогда не применялись на производстве, так как не могут обеспечить постоянный качественный результат модифицирования или вовсе ухудшают цветовые характеристики. Например, технология крашения активным красителем [3] не универсальна для разных типов чароитита, эффект воздействия не всегда устойчивый и требует дополнительной обработки полимерами, из-за которой цвет становится грязным или смещается в сторону синего или красного оттенка от эталонного фиолетового. Примером ухудшения цвета является технология обесцвечивания чароитита нагревом [4], что только сильнее удешевляет камень.

Наиболее перспективным способом улучшения цвета чароитита является его крашение. Среди широкого выбора химических красителей, производимых в настоящее время, наиболее простыми в применении, эффективными и экономически выгодными являются органические водорастворимые красители [5]. Таким образом исследование свойств несортового чароитита, подбор красителя и исследование процессов крашения позволят разработать и оптимизировать методику улучшения цвета несортового серого чароита, которую в последствии можно было бы масштабировать и ввести в производство.

#### Экспериментальная часть

Бледно-серый несортовой чароитит (рис. 2), выбранный для экспериментов из образцов, предоставленных АО «Байкалкварцсамоцветы», не соответствует эталонному насыщенно-фиолетовому, и нуждается в улучшении окраски.

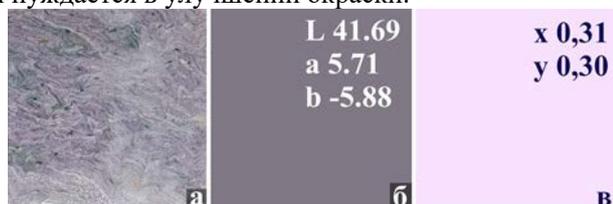


Рис. 2. Несортовой серый чароитит; а – фотография образца, б – демонстрация и код цвета в цветовом пространстве CIE Lab, измеренного с помощью колориметра LS172B; в – демонстрация и код цвета, пересчитанного в цветовое пространство CIE xyY.

Предварительные исследования структурных характеристик несортового чароитита показали следующие результаты: порода характеризуется эффективной пористостью, которая составляет 1-3% общего объема и сложена в основном трещинами, идущими по линиям сланцеватости. Такого показателя эффективной пористости достаточно, чтобы образцы можно было эффективно облагораживать различными методами пропитки – заполнения открытого порового пространства красящими, упрочняющими и другими растворами, при этом расход пропитывающего компонента будет сравнительно малым. В результате анализов методом газовой адсорбции и контактной сушки образцы

чароитита показали хорошую способность к проницаемости, а вода и водные растворы красителей показали отличную смачиваемость поверхностей чароитита, отшлифованной на планшайбе 120/100, вне зависимости от направления сланцеватости. Таким образом было определено, что несортовой чароитит может быть эффективно улучшен методами пропитки, к которым в том числе можно отнести крашение погружным методом в водном красящем растворе.

Выбор универсального красителя для разностей несортового серого чароитита, отличающихся по плотности, текстуре или рисунку, происходил экспериментально: образцы чароитита погружались в водные растворы органических красителей разных типов и цветов, где выдерживались в условиях комнатной температуры от часа до нескольких дней или нагревались до 70-90°C в течение нескольких часов.

В результате поисковых экспериментов по крашению было выявлено, что прямой синий СВ-КУ является наиболее подходящим красителем, который позволяет достичь равномерной фиолетовой окраски (рис. 3) несортового серого чароитита при концентрации красителя в растворе до 0,7 г/л. Окрашивание рекомендуется проводить при температуре 20°C в течение одного дня или при 60-80°C в течение часа для образцов, толщиной менее 2 см, и дольше – для более толстых образцов и изделий. Применение красящего раствора с концентрацией более 0,7 г/л приводит к получению чрезмерной насыщенности цвета, что также не соответствует эталонному фиолетовому цвету, как и цвет несортового чароитита.

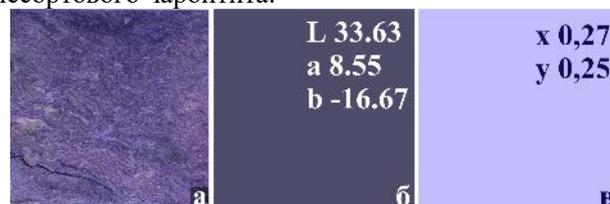


Рис. 3. Чароитит после крашения прямым синим красителем; а – фотография образца, б – демонстрация и код цвета в цветовом пространстве CIE Lab, измеренного с помощью колориметра LS172B; в – демонстрация и код цвета, пересчитанного в цветовое пространство CIE xyY.

Краситель проникает в чароит на всю глубину, а последующая выдержка окрашенного камня в нормальных условиях в течение нескольких дней позволяет красителю закрепиться на поверхности чароитита и стать практически не вымываемым, что особенно хорошо проявляется для алюмосиликатов в составе чароититов, таким образом при должной технологии крашения прямой синий СВ-КУ краситель становится водостойким. Предполагается, что окрашивание происходит за счет взаимодействия красителя с кальцием и ОН-группами чароита за счет диссоциации в воде сульфогруппы красителя SO<sub>3</sub>H- (рис. 4). Для того, чтобы цвет на породу ложился равномерно, перед крашением чароитит следует

обезжирить путем его промывки в ацетоне или кипячением в растворе кальцинированной соды.

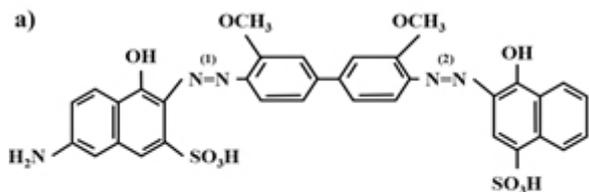


Рис. 4. Органический прямой синий краситель [5]; а – структурная формула; б – диссоциация.

Результаты крашения прямым синим СВ-КУ образцов нескольких разновидностей чароитита показали, что краситель универсален для чароититов с разной структурой и текстурой (рис. 5): подходит как для плотного мелкозернистого, так и для крупнолейстового трещиноватого чароитита.



Рис. 5. Равномерное крашение чароитита прямым синим красителем. Исходные образцы чароитита (слева) и образцы после крашения (справа).

Краситель не запечатывает открытое поровое пространство чароитита полностью, таким образом трещины и другие полости могут в дальнейшем быть заполнены полимерными композициями, в том числе для упрочнения импрегнированием. Цвет прямого синего красителя не меняется при взаимодействии с полимерами, что позволяет импрегнировать окрашенный чароит без ухудшения цветовых характеристик (рис. 6), в отличие от активного красителя, применение которого описывается в литературе [1, 3].

В ходе работы цвет эталонного, исходного и модифицированного крашением и импрегнированием чароитита определялся с помощью колориметра LS172B, который использует цветовое пространство CIE Lab (рис. 1-3, 6). Далее код цвета пересчитывался для цветового пространства CIE xY, которое не учитывает параметр яркости цвета и позволяет наглядно показать переход оттенка несортного чароита от серого к эталонному фиолетовому и сиреневому при модифицировании (рис. 7). Таким образом крашение прямым синим СВ-КУ красителем как самостоятельно, так и с применением импрегнирования, позволяет получить чароитит

фиолетового цвета, который соответствует эталону насыщенно-фиолетовому.

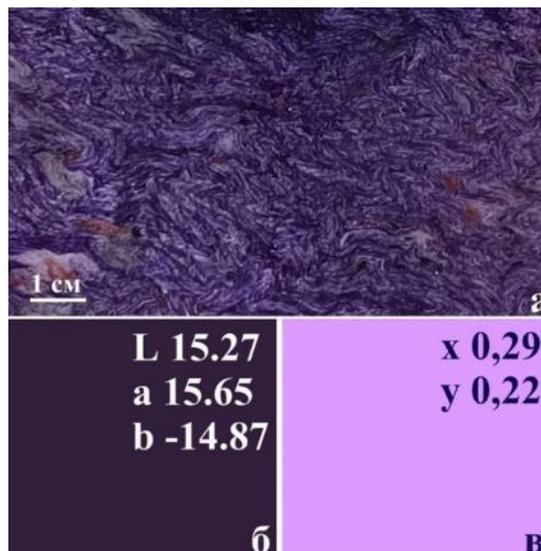


Рис. 6. Чароитит после крашения прямым синим красителем и импрегнирования; а – фотография образца, б – демонстрация и код цвета в цветовом пространстве CIE Lab, измеренного с помощью колориметра LS172B; в – демонстрация и код цвета, пересчитанного в цветовое пространство CIE xY.

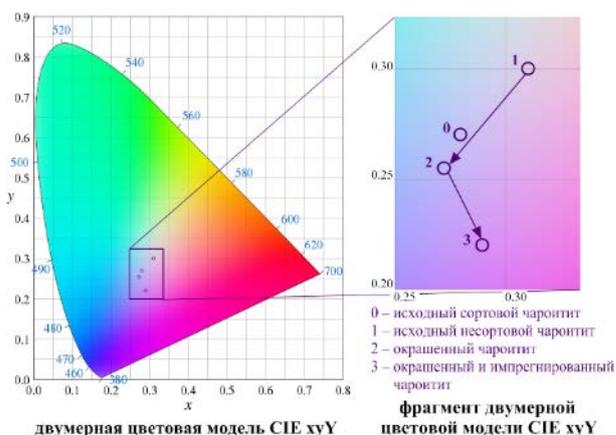


Рис. 7. Демонстрация изменения цвета чароитита в цветовом пространстве CIE xY.

Описанные выше эксперименты проводились на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, и чтобы оценить на практике возможности к масштабированию методик, контрольные эксперименты по улучшению цвета заготовок (рис. 8) и изделий из чароитита с применением органического красителя были также успешно проведены на базе АО «Байкалкварцсамоцветы», которое является ведущим предприятием по добыче и переработке чароитита и потребителем данных технологий. В настоящий момент материалы работы переданы АО «Байкалкварцсамоцветы» и внедрены на производстве для улучшения качества выпускаемой продукции.



Рис. 8. Слэбы чароита: до (слева) и после крашения прямым синем красителем и импрегнирования (справа).

#### Заключение

Результаты проведенных исследований характеристик несортного серого чароита, красителей и их растворов, процессов крашения и импрегнирования в совокупности позволили получить уникальный результат улучшения цвета несортного серого чароита до эталонного, лучшего по окраске, фиолетового. Воспроизведение результата заключается в проведении простых методик с применением экономически доступных материалов, оборудования и технологий, которые

были легко масштабированы и введены на производстве.

*Выполнено в рамках НИР по заказу и при финансовой поддержке АО «Байкалкварцсамоцветы».*

#### Список литературы

1. Александрова А. Ю., Иванова Л. А. Облагораживание поделочного чароита. Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАН № 3 (52) 2015. С. 86-94.
2. ГОСТ 41-07-90. Основные требования к качеству камнесамоцветного сырья. Камни, цветные природные в сырье. Издательство стандартов. М., 1990.
3. Ивичева С. Н. Минералогические предпосылки и методы облагораживания чароита. [Текст]: дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 04.00.20. М., 1998. 153 с.
4. Marchuk M.V. Charoite. Experimental studies. / Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Sokolova T.S., Danilov B.S., Gladkochub D.P. // Geodynamics & Tectonophysics 7 (1), 2016. С. 105-118.
5. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. «Химия», М., 1971. 448 с.

УДК 66-963/ 66.046.8/ 679.8

Ахметшин Э.А., Терехова А.Б.

**Модифицирование цветовых свойств жадеита методом гидротермальной перекристаллизации**Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель кафедры химии и технологии кристаллов; [4966945@mail.ru](mailto:4966945@mail.ru) ;Терехова Анастасия Борисовна – студентка кафедры химии и технологии кристаллов; [nastt2001@mail.ru](mailto:nastt2001@mail.ru) .  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.*Жадеит является довольно ценным ювелирным, ювелирно-поделочным, а также техническим сырьём. Однако в настоящее время не существует промышленных методов улучшения его качественных характеристик. Авторами предлагается способ гидротермальной перекристаллизации как наиболее перспективный и показавший положительные результаты для модифицирования свойств жадеита. Так, обработка образцов с использованием комбинированного минерализатора при температуре 350°C и давлении  $\approx 650$  атм в течение 6 часов позволяет получить насыщенную ярко-зелёную окраску на образце светло-серого жадеита.**Ключевые слова: жадеит, гидротермальная перекристаллизация, модифицирование свойств жадеита***Modification of the color properties of jadeite by hydrothermal recrystallization**

Akhmetshin E.A., Terekhova A.B.

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

*Jadeite is a valuable jewelry as well as technical raw material. However, there are no industrial methods to improve its quality characteristics at present. The authors propose a method of hydrothermal recrystallization as the most promising and showing positive results for modifying the properties of jadeite. For example, an experiment using a combined mineralizer at a temperature of 350 ° C and a pressure of  $\approx 650$  atm for 6 hours makes it possible to obtain a saturated bright green color on a sample of light gray jadeite.**Keywords: jadeite, hydrothermal recrystallization, modification of jadeite properties***Введение**

Важное промышленное значение имеют различные мономинеральные поликристаллические горные породы, ярким примером которых является жадеит – моноклинный пироксен с химической формулой  $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  [1]. Помимо активного использования в ювелирном деле жадеитит, благодаря своей высокой теплоёмкости, в перспективе может применяться в различных отраслях промышленности, в том числе электронике, фотонике и т.д. Предлагаемая методика обработки в гидротермальных условиях, предположительно, позволит получить сверхпрочные материалы. В данном случае жадеит является лишь экспериментальным материалом.

В то время как цена на ювелирные изделия на различных аукционах стартует от нескольких миллионов долларов США [2], стоимость жадеита технического назначения колеблется от 80 до 400 рублей за килограмм [3,4]. Основными критериями, влияющими на ценообразование жадеитового сырья, являются цвет и просвечиваемость. Так наибольший интерес среди всех цветных разновидностей представляет зелёный просвечивающий жадеит, цвет которого обусловлен частичным замещением ионов алюминия  $\text{Al}^{3+}$  ионами хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллической решётке [2]. Самым дорогим и востребованным в ювелирном деле сырьём является «имперал», характеризующийся насыщенной и однородной ярко-зелёной окраской, а также высокой степенью просвечиваемости. В качестве ювелирно-поделочного материала используется сорт «коммерциал». Такой жадеит обладает практически однородным зелёным

цветом и зачастую содержит прожилки и пятна ярко-зелёного «имперала». Самой дешёвой и распространённой разновидностью является «утилити». Этому самоцвету присущи неоднородный зелёный цвет и полное отсутствие просвечиваемости [5].

Обособленно от приведённой классификации существует так называемый несортной жадеит – сырьё, которое не удовлетворяет требованиям ТУ и при эксплуатации месторождения уходит в отвальную массу.

Россия обладает колоссальными запасами жадеитового сырья. Однако ювелирное сырьё даже на самом крупном месторождении – участок Кашкарак, Борусское (Западный Саян) – отсутствует вовсе, а доля ювелирно-поделочного не превышает и 0,00004% [6]. Таким образом, высокосортный жадеит с высокой удельной стоимостью имеет ничтожный выход. Применение технологии облагораживания позволит существенно изменить ситуацию.

В настоящее время существует несколько лабораторных методов облагораживания низкосортного жадеита, которые не нашли своего широкого использования в промышленности. Чаще всего применяются крашение химическими красителями и пропитка различными маслами и полимерами [7,8]. Однако получаемые результаты недолговечны и легко отличаемы от натурального зелёного жадеита. Поэтому существует необходимость в разработке эффективного метода облагораживания некондиционного сырья, итогом которого будет повышение сортности, что, в свою очередь, позволит

нашей стране стать одним из крупнейших мировых экспортёров жадеита.

Перспективным способом модифицирования жадеитового сырья является гидротермальная перекристаллизация, так как сам процесс подобен протекающему в природе, что, предположительно, позволит получить результаты, не диагностируемые лабораторными методами, а, значит, аналогичные натуральному жадеиту. Гидротермальный метод основан на кристаллизации вещества из перегретых водных растворов. Суть процесса перекристаллизации заключается в растворении одних частей индивида и последующем росте других его частей за счёт растворённого вещества [9]. При этом в том случае, когда в реакционную систему вводятся дополнительные вещества, например, соли, содержащие ионы-хромофоры, они же будут обнаруживаться и в переотложенной фазе. Таким образом, зелёную окраску образцов жадеита можно получить при наличии в растворе ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$ .

### Экспериментальная часть

Работы в данном направлении проводятся на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева под руководством старшего преподавателя Ахметшина Э.А.

Предварительно путём проведения экспериментов было выяснено, что жадеит устойчив до температур 940-970°C. При больших температурах образуется альбит-нефелиновая фаза (рис.1).

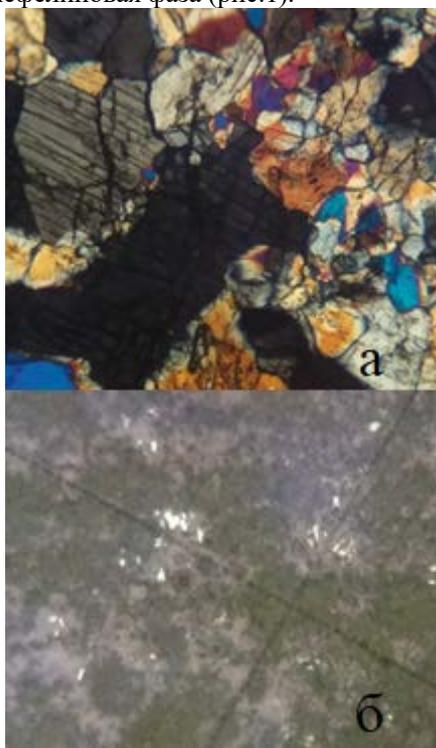


Рис. 1. Тонкий шлиф в проходящем свете при скрещенных поляроидах: а – исходный образец жадеита, б – термообработанный образец со следами распада жадеита на альбит-нефелиновую фазу.

При изучении петрографических шлифов жадеита до и после термообработки в проходящем свете через

поляризационный микроскоп МИН-8 было обнаружено практически полное отсутствие видимых кристаллов у термообработанного образца. В скрещенных поляроидах при повороте столика микроскопа наблюдалось серое поле (за исключением некоторых небольших просветленных участков), тогда как у жадеита до термообработки присутствовала яркая интерференционная картина. Двухлучепреломление альбита (0,011) и нефелина (0,018) ниже, чем у жадеита (0,012-0,020), что и может обуславливать наблюдаемые изменения [10,11,12]. При дальнейшем увеличении температуры (до 1040-1070°C) наблюдается образование стеклофазы.

При обработке образцов жадеита солевыми расплавами при температуре, близкой к температуре его разложения, наблюдается их деградация, диффузия ионов-хромофоров незначительна. Поэтому расплавные и раствор-расплавные методы не приводят к положительным результатам модифицирования низкосортного/несортного жадеитового сырья.

Для экспериментов по гидротермальной перекристаллизации жадеита была изготовлена гидротермальная ячейка – изотермический автоклав, обеспечивающий обтюрацию и сохранение раствора вплоть до температуры 600°C и давления около 1000 атм. Также были подготовлены образцы светло-серого низкосортного жадеита. Образец с минерализатором, растворителем и источником ионов-хромофоров помещались в гидротермальную ячейку, которая герметично закрывалась и ставилась в резистивную печь, где нагревалась до заданной температуры и выдерживалась определённое время. После этого печь выключалась, гидротермальная ячейка охлаждалась и далее разгружалась.

В экспериментах, проводившихся при 300°C и  $\approx$  600 атм в течение 4 часов с использованием в качестве минерализатора хлорида натрия, а источника ионов-хромофоров – хромата натрия, были получены положительные результаты. После обработки в гидротермальных условиях поверхностный слой исходных светло-серых образцов жадеита приобрёл бледно-зелёную окраску (рис.2).



Рис.2. Серия экспериментов по гидротермальной обработке жадеита с использованием хлорида натрия в качестве минерализатора, слева направо: эталонный образец светло-серого жадеита до гидротермальной обработки, ответная часть после обработки и на просвет

В следующей серии экспериментов гидротермальная обработка исходного светло-серого жадеита была проведена с увеличением времени выдержки – 6 ч, а также с использованием комплексного активатора (соли натрия, хрома и свинца с добавлением диоксида кремния), определённого по

исследованиям литературных данных, при 350°C и ≈ 650 атм. Результатом экспериментов стала яркая зелёная окраска поверхностного слоя (рис.3).



Рис.3. Серия экспериментов по гидротермальной обработке жадеита с использованием комплексного минерализатора, слева направо: эталонный образец светло-серого жадеита до гидротермальной обработки, ответная часть после обработки и на просвет

Отметим, что глубина гидротермально обработанного слоя составила до 1 мм. При этом толщина окрашенного слоя глубже со стороны свободного доступа раствора.

При исследовании поверхности образцов, полученных в результате гидротермальной обработки с использованием комплексного минерализатора, была выявлена неоднородность поверхности (рис. 4), которая заключается в выделении разноокрашенных блоков, представляющих из себя разноориентированные сечения кристаллитов жадеита. Причём в зависимости от ориентации цветовые характеристики существенно различаются: некоторые участки имеют более яркий зелёный цвет, а некоторые – более бледный. Процесс перекристаллизации, предположительно, происходил с разной скоростью и интенсивностью в различных кристаллографических направлениях.

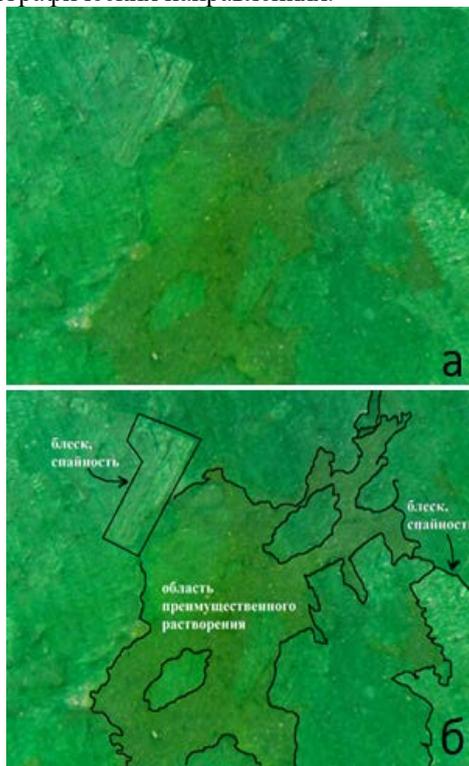


Рис.4. Поверхность гидротермально обработанного жадеита: а – общий вид; б – вид с выделенными участками кристаллитов жадеита

Основываясь на специфической структуре поверхности обработанных образцов (рис. 4), была построена модель гидротермальной перекристаллизации (рис. 5). В процессе нагревания гидротермальной ячейки до рабочей температуры, когда раствор ещё ненасыщенный, жадеит частично растворяется и переходит в него. Далее, до выхода на рабочий режим, раствор становится насыщенным для данной температуры. При дальнейшем охлаждении ячейки раствор переходит в пересыщенное состояние, избыточное вещество начинает доращивать растворённую поверхность с захватом ионов Cr<sup>3+</sup>. Но протекает этот процесс неравномерно: в направлении, где процесс шёл активнее, интенсивность цвета выше, а там, где доращивание шло с незначительной скоростью, наблюдалась более бледная окраска сечений кристаллитов.

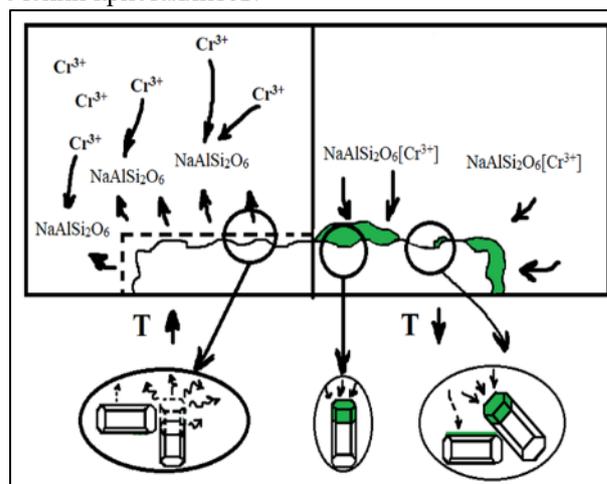


Рис.5 Модель гидротермальной перекристаллизации

Причиной неоднородного характера перекристаллизации является различие в ориентации выходящих на поверхность образца кристаллов. На рис. 6 изображён кристалл жадеита с указанием энергий кристаллической решётки по разным направлениям. Расчёт проводился по оценочному уравнению академика А.Е. Ферсмана (1), который определил энергию как:

$$U = 256,1 \cdot (\sum EK) \text{ [ккал]} \text{ или } U = 1072,2 \cdot (\sum EK) \text{ [кДж]} \quad (1)$$

256,1 - число, сводящее вместе все численные коэффициенты, выведенные в расчетах, и использующееся при подстановке расстояний в ангстремах,

EK – энергетическая константа, рассчитываемая как:

$$EK = (w^2 \cdot 0,75 \cdot (R + 0,20)) / 2R - \text{ для катионов};$$

$$EK = w^2 / 2R - \text{ для анионов [13].}$$

Наибольшее значение наблюдается перпендикулярно направлению удлинения призмы, вдоль оси a, а наименьшее – вдоль оси c, где кристалл будет легче и быстрее растворяться при нагревании и кристаллизоваться при охлаждении. Однако полученные результаты (рис.6) служат исключительно для сравнения энергий кристаллической решётки по разным направлениям, поскольку обладают крайне низкой точностью (<10%).

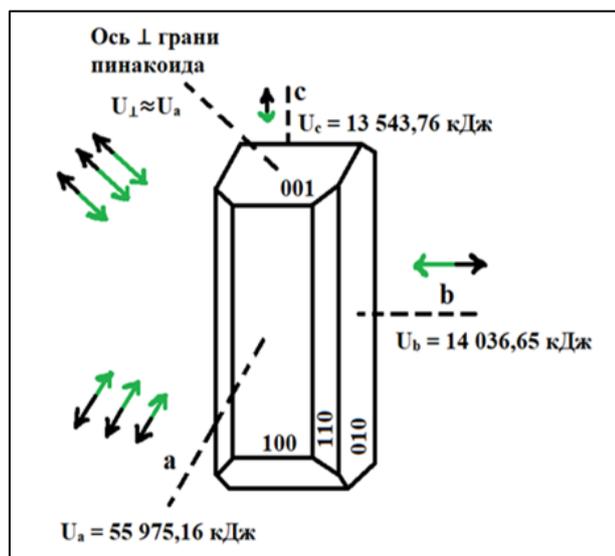


Рис. 6 Кристалл жадеита с указанием энергий кристаллической решетки по разным кристаллографическим направлениям

Таким образом, на степень интенсивности гидротермальной обработки, помимо состава активаторов раствора, существенное влияние оказывает ориентация кристаллов, выходящих на поверхность образца: чем меньше значение энергии связи кристаллической решетки в том или ином направлении, тем легче будет протекать процесс.

### Заключение

Гидротермальная перекристаллизация позволяет улучшить цвет жадеита. В серии экспериментов с использованием в качестве минерализатора хлорида натрия при 300°C и  $\approx$  600 атм в течение 4 часов удалось добиться изменения окраски поверхностного слоя образцов со светло-серой на бледно-зелёную. В ходе гидротермальной обработки, проводившейся с использованием комплексного минерализатора (соли натрия, хрома и свинца) и добавлением диоксида кремния при 350°C и  $\approx$  650 атм в течение 6 часов, светло-серые образцы приобрели насыщенный ярко-зелёный поверхностный слой (глубина окрашенного слоя до 1 мм в пределах трещин).

При проведении экспериментов было выявлено, что ключевую роль в процессе гидротермальной перекристаллизации играют активаторы растворов: при использовании комплексных минерализаторов удаётся получить заметно более яркую и насыщенную окраску, в то время как применение «простого» активатора приводит лишь к незначительным изменениям. На глубину обработанного слоя оказывает влияние время выдержки.

Процессы растворения и кристаллизации были разделены во времени, а области перекристаллизации различной интенсивности имеют относительно однородный цвет и заканчиваются по границам зерен жадеитита, в которых кристаллы имеют одинаковую ориентацию. Это подтверждает то, что степень растворения и кристаллизации зависит от ориентации кристаллов. Причём процесс будет активнее протекать

вдоль оси кристалла с меньшей энергией кристаллической решетки, что и было экспериментально продемонстрировано.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности предлагаемого способа модифицирования свойств низкосортных жадеитов России.

### Список литературы

1. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея; Пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 512 с., ил. – Пер. изд.: США, 1981
2. Abduriyim A., Saruwatari K., Katsurada Yu. Japanese Jadeite: History, Characteristics, and Comparison with Other Sources // *Gems & Gemology*. – 2017. – Vol. 53, No. 1. – P. 48 – 67.
3. Банный камень (щебень цветной, декоративный, галтованный) [Электронный ресурс] // Диром-М URL: <https://природный-камень-мск.рф> (дата обращения 31.05.2023)
4. Камень жадеит колотый, шлифованный из Хакассии для вашей бани [Электронный ресурс] // Magol URL: [https://magol.pro/catalog\\_jadeite](https://magol.pro/catalog_jadeite) (дата обращения 31.05.2023)
5. Сенкевич Н.Н. Методические указания по поискам и перспективной оценке месторождений цветных камней (ювелирных, поделочных, декоративно-облицовочных) "Жадеит". - М.: 1975. - 54 с., ил.
6. Государственный кадастр месторождений и проявлений полезных ископаемых РФ, паспорт № 184 (ТФИ), № 2413 (Росгеолфонд) – объект учёта Борусское.
7. Патент № 502772 СССР, МПК В44D 5/00 (2006.01); В05D 5/00 (2006.01). Способ облагораживания природного жадеита: № 1995474: заявл. 11.02.1974: опубл. 15.02.1976 // Лисицина Е.Е., Дунин-Барковский Р.Л., Кашаев Н.И., Шапошников А.А.
8. Патент № 2088417 Российская Федерация, МПК В44D 5/00 (2006.01); С04В 41/00 (2006.01). Способ облагораживания природного жадеита: № 94040003/12: заявл. 26.10.1994: опубл. 27.08.1997 // Чистякова С.А., Гончарова С.Н., Марьин А.А., Коваленко И.В., Костелова Т.Г.
9. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов (индивиду). - М.: изд-во «Наука», 1975 г.
10. Солодова Ю.П., Андреев Э.Д., Гранадчиков Б.Г. Определитель ювелирных и поделочных камней: Справочник/ - М.: Недра, 1985 – 223 с., ил.
11. Андерсон Б. Определение драгоценных камней: пер. с английского – Москва, Мир камня, 1996 – 456 с., ил.
12. Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни - Под ред. Н.И. Гинзбурга - М.: Недра, 1983 – 239 с.
13. Ферсман А. Е. Геохимия: Том III/ Акад. А. Е. Ферсман. – Ленинград: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1937. – 503 с.

УДК 543.424.2: 666.112.4

Бакаева А.В., Бутенков Д.А., Петрова О.Б.

**Исследование структуры оксохлоридных свинцово-боратных стёкол методом комбинационного рассеивания света**Бакаева Анна Витальевна – студент кафедры химии и технологии кристаллов; [bakaevanna@mail.ru](mailto:bakaevanna@mail.ru);

Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

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

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

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

*В данной статье изучено влияние введения хлорида свинца на структуру исследуемых стёкол методом комбинационного рассеяния света. Показано, что введение хлорида свинца (до 40 мол.%) приводит к значительным структурным изменениям сетки стекла. Образуются новые хлор- и свинец-содержащие структурные единицы, происходит систематическое ослабление сетки стекла.*

*Ключевые слова: оксохлоридные свинцово-боратные стёкла, хлорид свинца, комбинационное рассеивание света*

**Research on the structure of lead-borate oxochloride glasses by the method of Raman scattering of light**

Bakaeva A.V., Butenkov D.A., Petrova O.B.

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

*In this article, the influence of the introduction of lead chloride on the structure of the studied glasses by the method of Raman scattering of light was studied. It is shown that the introduction of lead chloride (up to 40 mol.%) leads to significant structural changes in the glass lattice. New chlorine- and lead-containing structural units are formed; there is a systematic weakening of the glass lattice.*

*Key words: lead-borate oxochloride glasses, lead chloride, Raman scattering*

**Введение**

Боратные стёкла, содержащие соединения свинца, обладают уникальными характеристиками. Введение в состав стёкол галогенидов свинца  $PbX_2$  ( $X = F, Cl$  и  $Br$ ) с их низкими фононными энергиями делает их перспективными материалами, благодаря уменьшению безызлучательных потерь из-за многофононных релаксаций [1]. В ряде работ были исследованы оптические свойства стёкол системы  $PbX_2-PbO-B_2O_3$  легированных d-элементами [2, 3] и f-элементами [4, 5, 6] и доказано положительное влияние галогенидов свинца на их спектрально-люминесцентные свойства. Однако, получение и применение многих оксогалогенидных стеклянных систем часто ограничено из-за их большой склонности к кристаллизации, токсичности реактивов и достаточно высокого содержания гидроксильных групп [4, 5]. В литературе отсутствуют сведения о получении боратных стёкол с содержанием  $PbCl_2$  выше 25 мол.%. Кроме того, данные об их структуре достаточно скудны и нуждаются в дополнении.

В данной работе исследуется структура оксохлоридных свинцово-боратных стёкол с большим содержанием хлорида свинца (до 40 мол.%) в составе. Методом комбинационного рассеивания света (КРС) подробно описана структура стёкол системы  $PbCl_2-PbO-B_2O_3$ .

**Экспериментальная часть**

Были синтезированы стёкла с общей формулой  $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3$ , где  $x$  варьировался от 0 до 40 мол.% с шагом 10 мол.%. Номинальные составы стёкол и их обозначения даны в таблице 1. В качестве исходных компонентов для шихты использовались реактивы  $PbCl_2$ ,  $PbO$  и  $B_2O_3$  чистотой не хуже 99,9 мас.%. Шихта помещалась в корундовые

закрытые тигли и плавилась на воздухе в течение 30 минут при 900 °С в муфельной печи. Затем расплав отливали в стеклоуглеродную форму и быстро прижимали сверху другой стеклоуглеродной формой. Полученные стёкла подвергались термической обработке от закалочных напряжений. Далее производилась механическая обработка стёкол – их шлифовка и полировка. Были получены плоскопараллельные образцы с толщиной  $\approx 2$  мм.

Таблица 1. Номинальные составы стёкол и их обозначения.

| Наименования образцов стёкол | Содержание компонента, мол.% |       |          |
|------------------------------|------------------------------|-------|----------|
|                              | $PbCl_2$                     | $PbO$ | $B_2O_3$ |
| PВ                           | 0                            | 50    | 50       |
| РРВ1                         | 10                           | 45    | 45       |
| РРВ2                         | 20                           | 40    | 40       |
| РРВ3                         | 30                           | 35    | 35       |
| РРВ4                         | 40                           | 30    | 30       |

Структуру стёкол исследовали с помощью спектров комбинационного рассеивания. Спектры КРС регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II с диапазоном измерений 80-3500  $cm^{-1}$ , оснащённым стандартным лазерным возбуждением с неодимовым лазером 1064 нм для максимального подавления флуоресценции.

Результаты КРС приведены в виде графиков для коротковолновой (80-250  $cm^{-1}$ ) и длинноволновой (250-1750  $cm^{-1}$ ) областей, соответственно рис. 1 и 2. Позиции наблюдаемых колебательных мод для коротковолновой области и соотношение их с структурными группировками на основе литературных данных представлены в таблице 2.

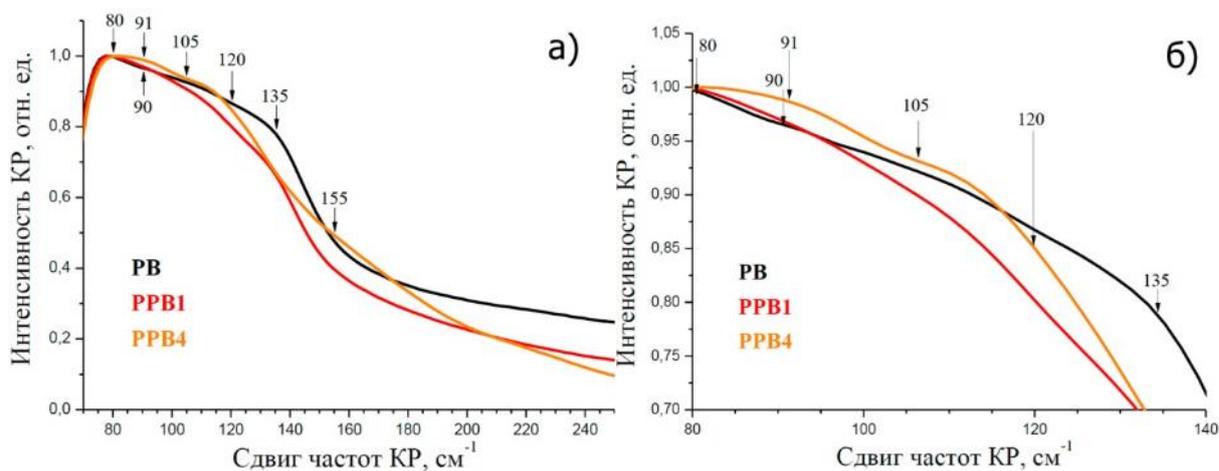


Рис. 1. Спектры КР в области малых сдвигов для стёкол  $PbCl_2-PbO-B_2O_3$  (а). Увеличенный фрагмент для области  $80-140\text{ см}^{-1}$  (б).

Таблица 2. Интерпретация наблюдаемых в спектре КР мод для области  $80-250\text{ см}^{-1}$ .

| Сдвиг частот КР, $\text{см}^{-1}$ | Интерпретация колебательных мод   | Литературные данные |
|-----------------------------------|---|---------------------|
| 80                                | Изгибные колебания в структурных единицах $PbO_4$                                 | [7]                 |
| 90                                | Растяжение преимущественно ионных связей $Pb-O$ в полиэдрических единицах $PbO_n$ | [7]                 |
| 91                                | Колебания, ассоциируемые с $PbCl_2$ , предположительно анион $Cl^-$               | [8], [9]            |
| 105                               | Катион $Pb^{2+}$  | [10]                |
| 120                               | Растягивающие колебания связи $Pb-Cl$   | [9]                 |
| 135                               | Ковалентное симметричное растяжение связи $Pb-O$ в тетраэдрах $PbO_4$             | [10], [11]          |
| 150-180                           | Валентные колебания $Pb-Cl$ , изгибные колебания связи $Pb-Cl$                    | [8], [9]            |

В спектроскопии комбинационного рассеяния света волновые числа короче  $400\text{ см}^{-1}$  обычно приписываются колебательным модам, связанным с атомами тяжелых металлов. Также в этом диапазоне располагаются частоты галогенидных соединений с преимущественно ионным характером связей [9].

В диапазоне  $80-250\text{ см}^{-1}$  (рис. 1) мы наблюдаем уширенный пик, представляющий собой суперпозицию нескольких основных мод и бозонного пика [4, 7]. Наблюдаемый уширенный пик претерпевает существенные изменения в зависимости от состава стекла.

В оксидном образце  $PB$  можно выделить 4 основные моды в районе  $80, 90\text{ см}^{-1}$ ,  $105\text{ см}^{-1}$  и  $135\text{ см}^{-1}$ . В свинцово-боратных стёклах с большим содержанием  $PbO$  большая часть свинца действует как сеткообразователь в виде  $[PbO_4]^{2-}$  пирамид, а остальная часть действует как компенсатор заряда в виде ионов  $Pb^{2+}$ . Единицы  $PbO_4$  мостиковыми связями соединяются предпочтительно с группами  $BO_3$ , но не  $BO_4$  [10]. Поскольку доминирующими единицами в стекле являются  $BO_3$  и  $PbO_4$  с  $Pb-O-B$  мостиками между ними, эти структуры в стеклянной сетке должны состоять из мостиковых единиц  $BO_3-PbO_4$ . При введении в состав стекла небольших концентраций  $PbCl_2$  (до 10 мол.% включительно) происходит сужение пика, обусловленное резким снижением интенсивности моды около  $135\text{ см}^{-1}$ . Это говорит об уменьшении структурных единиц  $PbO_4$  в структурной сетке [10]. Кроме того, сильно сглаживаются и уменьшаются локальные максимумы

в области  $80, 90\text{ см}^{-1}$ , что так же указывает на исчезновение в сетке стекла единиц  $PbO_n$ . Зато появляются новые полосы в областях  $91, 105$  и  $120\text{ см}^{-1}$ . Они принадлежат к колебаниям ионов  $Cl^-$  [9], катионам  $Pb^{2+}$  [10] и растягивающим колебаниям связи  $Pb-Cl$  [9].

При дальнейшем введении хлорида свинца в состав новые моды усиливаются и возникает дополнительная полоса в диапазоне  $150-180\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к изгибным валентным колебаниям связи  $Pb-Cl$  [8]. При этом моды, относящиеся к структурным единицам  $PbO_n$ , в частности  $PbO_4$ , практически исчезают. Это указывает на то, что количество единиц  $PbO_4$  уменьшается, в то время как количество катионов  $Pb^{2+}$  увеличивается. Атомы хлора действуют как немостиковые анионы и в среднем два атома галогена замещают один кислород, что приводит к разрушению единиц  $PbO_4$  и образованию катионов  $Pb^{2+}$ .

Появление полос КР, относящиеся к анионам хлора и колебаниям связи  $Pb-Cl$  прямо указывает на образование новых хлор- и свинец-содержащих структурных единиц. В работе [12] высказано предположение, что такими единицами могут являться единицы типа  $ClPb^{2+}[BO_{4/2}]$ . Именно такой состав структурных единиц объясняется тем, что хлор может входить в стеклянную сетку только в интерстициальных позициях и действовать как немостиковые анионы [10, 12]. Поскольку сила ионной связи обратно пропорциональна квадрату радиуса ионов, этот галогенидный анион с большим

ионными радиусом (1,81 Å), чем у кислорода (1,40 Å), будет еще больше ослаблять связи в стекляннй сетке и высвобождать более локализованные структуры, которые слабо связаны с каркасом сетки. Кроме них в стекле сохраняются структурные химические единицы (с.х.е.) типа  $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{O}\cdot\text{VO}_{2/2}]$ ,  $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{VO}_{4/2}]^-$ . Измерения относительного содержания с.х.е. показали, что при введении хлорида свинца в оксидное стекло содержание  $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{O}\cdot\text{VO}_{2/2}]$  не изменилось, содержание  $\text{ClPb}^{2+}[\text{VO}_{4/2}]^-$  увеличилось, а содержание  $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{VO}_{4/2}]^-$  уменьшилось [12]. Таким образом происходит деполимеризация и ослабление стекляннй сетки с образованием изолированных ион-содержащих структурных единиц.

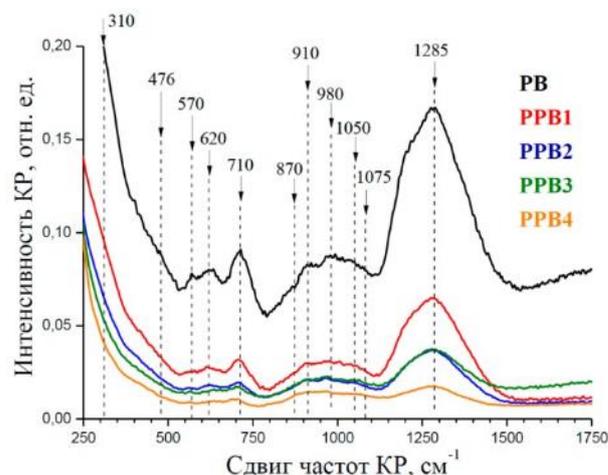


Рис. 2. Спектры КР в области больших сдвигов для стёкол  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ .

Таблица 3. Интерпретация наблюдаемых в спектре КР мод для области 250-1750  $\text{см}^{-1}$ .

| Сдвиг частот КР, $\text{см}^{-1}$ | Интерпретация колебательных мод  | Литературные данные |
|-----------------------------------|--|---------------------|
| 310                               | Колебания единиц $\text{PbO}_4$  | [7]                 |
| 476                               | Колебания связи $\text{Pb-O}$  | [13]                |
| 570                               | Колебания боратных тетраэдров $\text{VO}_4^-$  | [7], [10]           |
| 620                               | Моды деформации $\text{VO}_3$ метаборатных цепочек   | [7], [11]           |
| 710                               | Моды деформации $\text{VO}_3$ в кольцевых метаборатных группировках  | [7], [11]           |
| 870                               | $\text{VO}_4^-$ в пентаборатных группировках   | [11]                |
| 910                               | $\text{VO}_4^-$ в орто- и пентаборатных группировках   | [11]                |
| 980                               | Колебания $\text{VO}_4^-$ диборатных групп   | [11]                |
| 1050                              | Колебания $\text{VO}_4^-$ диборатных групп   | [7]                 |
| 1075                              | Колебания $\text{VO}_4^-$ диборатных групп   | [7]                 |
| 1285                              | Растяжения $\text{B-O}^-$ в метаборатных треугольниках ( $\text{VO}_2\text{O}^-$ ), в основном образующие цепочечные структуры; незначительная доля - растяжение $\text{VO}_3$ | [7], [10]           |

В области 250 -1750  $\text{см}^{-1}$  в основном присутствуют колебания боратного мотива стекла (рис. 2, табл. 3). Видно, что при увеличении содержания  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол происходит систематическое снижение интенсивности аналитического сигнала. Это говорит о разрушении и уменьшении количества оксидных свинцово-боратных структурных единиц в сетке.

Полоса в районе 310  $\text{см}^{-1}$  указывает на существование в сетке полиэдрических единиц  $\text{PbO}_4$  [7]. Она вызвана наложением двух полос с центрами при 280 и 330  $\text{см}^{-1}$ , которые были приписаны колебаниям этих единиц в кристаллах  $\text{PbO}$  с орторомбической и тетрагональной симметрией, соответственно [7]. Уменьшение интенсивности полосы указывает на разрушение тетраэдров  $\text{PbO}_4$  в сетке при введении  $\text{PbCl}_2$ . Полоса при 476  $\text{см}^{-1}$  так же отнесена к колебаниям связи  $\text{Pb-O}$  и претерпевает аналогичные изменения [13].

Полоса 570  $\text{см}^{-1}$  связана с боратным тетраэдром  $\text{VO}_4^-$  и уменьшается при введении  $\text{PbCl}_2$ . Мостиковая связь  $\text{VO}_3\text{-PbO}_4$  формирует четверную координацию атома бора по атому кислорода. Хлор, входящий в стекло, разрушает некоторые мостики данного вида. Поэтому полоса при 570  $\text{см}^{-1}$  теряет интенсивность и картина становится похожей на свинцово-боратное стекло при низком содержании  $\text{PbO}$  [7].

Полосы 620 и 710  $\text{см}^{-1}$  приписываются к модам деформации метаборатных цепей и колец соответственно [7, 11]. Они так же теряют интенсивность при введении  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол. Однако полоса при 710  $\text{см}^{-1}$  остаётся даже при содержании 40 мол.%  $\text{PbCl}_2$ , что говорит о большей устойчивости кольцевых метаборатных группировок. Полоса при 870  $\text{см}^{-1}$  приписывается колебаниям  $\text{VO}_4^-$  в пентаборатных группировках, а полоса 910  $\text{см}^{-1}$  к колебаниям  $\text{VO}_4^-$  в пента- и ортоборатных группировках. Они уменьшаются при введении до 20 мол.%  $\text{PbCl}_2$ , но затем сохраняются практически постоянными во всех остальных составах стёкол. Полосы 980, 1050 и 1075  $\text{см}^{-1}$  относятся к  $\text{VO}_4^-$  в диборатных группах и проявляют схожую эволюцию при добавках  $\text{PbCl}_2$ . Полоса при 1285  $\text{см}^{-1}$  относится к растяжениям  $\text{B-O}^-$  в метаборатных треугольниках ( $\text{VO}_2\text{O}^-$ ), в основном образующих цепочечные структуры. Так же к ней приписывают растяжения  $\text{VO}_3$ . Данная полоса сильно убывает при введении  $\text{PbCl}_2$ .

Интересно отметить, что в оксидном составе (PB) интенсивность полос, относящихся к колебаниям  $\text{VO}_4^-$  заметно ниже, чем полос, относящихся к колебаниям  $\text{VO}_3$ . Однако при введении  $\text{PbCl}_2$  картина меняется: практически полностью исчезают полосы, относящиеся к колебаниям связей  $\text{Pb-O}$ . Это

подтверждает предположение, что вхождение  $\text{PbCl}_2$  в сетку стекла происходит в первую очередь через структурные единицы с мостиковыми связями  $\text{Pb-O-B}$ , то есть через  $\text{VO}_3\text{-PbO}_4$ . При этом процессе тетраэдры  $\text{PbO}_4$  разрушаются, что приводит к ослаблению сетки. Происходит перестройка сетки стекла в более ионную и деполимеризованную, с постепенным замещением группировок, содержащих  $\text{VO}_3$  на группировки  $\text{VO}_4$  [10].

### Заключение

Методом КРС была исследована структура оксохлоридных свинцово-боратных стёкол тройной системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ . Было, установлено, что введение  $\text{PbCl}_2$  в состав стёкол приводит к тому, что происходит разрушение группировок  $\text{PbO}_4$  и вхождение  $\text{PbCl}_2$  в сетку стекла через мостиковые связи  $\text{Pb-O-B}$ . Вместе с этим, группировки, содержащие  $\text{VO}_3$  единицы, постепенно замещаются на группировки  $\text{VO}_4$ . В целом происходит образование новых хлор- и свинец-содержащих структурных единиц и перестройка сетки стекла в более ионную. Это приводит к деполимеризации и ослаблению стеклянной сетки с образованием изолированных ионсодержащих структурных единиц.

*Аналитические исследования были выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ*

*«Курчатовский институт» – ИРЕА.*

*Выполнено при финансовой поддержке*

*Министерства науки и высшего образования,  
Госзадание FSSM-2020-0005*

### Список литературы

1. Brown E. Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride / E. Brown, U. Hömmerich, A.G. Bluiett, S.B. Trivedi, J.M. Zavada // Journal of Applied Physics. 2007. V. 101. № 11. P. 113103.
2. Sekhar K.C. Physical, optical and structural studies of copper-doped lead oxychloro borate glasses / K.C. Sekhar, A.Hameed, V.G. Sathe, M. Narasimha, M.N.Chary, M. Shareefuddin. // Bulletin of Materials Science. 2018. V. 41. № 3. P.79.
3. Sekhar K.C. Physical and spectroscopic studies on manganese ions in lead halo borate glasses / K.C. Sekhar, A. Hameed, G. Ramadevudu, M.N. Chary, M.

Shareefuddin //Modern Physics Letters B.2017.V.31.№16.P. 1750180.

4. Pisarska J. Novel oxychloroborate glasses containing neodymium ions: Synthesis, structure and luminescent properties // Journal of Molecular Structure. 2008. V. 887. № 1-3. P. 201–204.

5. Pisarski W.A. Erbium-doped oxide and oxyhalide lead borate glasses for near-infrared broadband optical amplifiers / W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski // Chemical Physics Letters. 2009. V. 472. № 4-6. P. 217–219.

6. Pisarska J. Borate glasses with  $\text{PbO}$  and  $\text{PbCl}_2$  containing  $\text{Dy}^{3+}$  ions // Optica Applicata. 2010. V. 40. № 2. P. 367-374.

7. Chatzipanagis K.I. Structure of lead borate glasses by Raman,  $^{11}\text{B}$  MAS, and  $^{207}\text{Pb}$  NMR spectroscopies / K.I. Chatzipanagis, N.S. Tagiara, E.I. Kamitsos, N.Barrow, I.Slagle, R.Wilson, T.Greiner, M.Jesuit, N.Leonard, A.Phillips, B.Reynolds, B.Royle, K.Ameku, S.Feller // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. V. 589. P. 121660.

8. Zakir'yanov D.O., Chernyshev V.A., Zakir'yanova I.D. Phonon spectrum of lead oxychloride  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ : Ab initio calculation and experiment // Physics of the Solid State. 2016. V. 58. P. 325-332.

9. Melo F.E.A. Anharmonic effects in Raman active modes of  $\text{PbCl}_2$  / F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, J. E. Moreira, V. Lemos, F. Cerdeira // Journal of Raman spectroscopy. 1984. V. 15. № 2. P. 128-131.

10. Pan Z., Henderson D.O., Morgan S.H.A. Raman investigation of lead haloborate glasses // The Journal of chemical physics. 1994. V. 101. № 3. P. 1767-1774.

11. Souza F.A.G. Optical properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped lead fluoroborate glasses / A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, M.C.C. Custódio, R. Lebullenger, A.C. Hernandez // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2000. P. 61. № 9. P. 1535-1542.

12. Sokolov I.A. A Study of Ionic Conductivity of Glasses in the  $\text{PbCl}_2\text{-PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbCl}_2\text{-2PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  Systems / I. A. Sokolov, I. V. Murin, N. A. Mel'nikova & A. A. Pronkin // Glass physics and chemistry. 2003. V. 29. P. 291-299.

13. Frost R.L., Williams P.A. Raman spectroscopy of some basic chloride containing minerals of lead and copper // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004. V. 60. № 8-9. P. 2071-2077.

УДК 666.266.6.016.2: 666.284

Василенкова А.М., Бердиева Д.Э., Бутенков Д.А., Петрова О.Б.

**Исследование химической стойкости новых оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол для фотоники**

Василенкова Анна Михайловна – студент кафедры химии и технологии кристаллов;  
 Бердиева Дилфуза Эшниязовна – студент магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов;  
 Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов,  
 dabutenkov@gmail.com;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов;  
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрено влияние соотношения концентраций хлорида свинца и оксида теллура на химическую стойкость серии новых свинец-хлортеллуридных стёкол для фотоники. Проведено исследование водостойкости, кислотостойкости и щелочестойкости стёкол с содержанием хлорида свинца до 50 мол.%. Показано, что стекла в данной системе обладают высокой водостойкостью, низкой кислотостойкостью и средней щелочестойкостью.*

*Ключевые слова: свинцовые стёкла, хлортеллуридные стёкла, водостойкость, кислотостойкость, щелочестойкость.*

**Study of the chemical resistance of new oxochloride lead-tellurite glasses for photonics**

Vasilenkova A.M., Berdieva D.E., Butenkov D.A., Petrova O.B.

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

*The article discusses the influence of the ratio of concentrations of lead chloride and tellurium oxide on the chemical resistance of a series of new lead-chlorotellurite glasses for photonics. The study of water resistance, acid resistance and alkali resistance of glasses with a lead chloride content of up to 50 mol.%. It is shown that glasses in this system have high water resistance, low acid resistance and medium alkali resistance.*

*Key words: lead glasses, chlorotellurite glasses, water resistance, acid resistance, alkali resistance.*

**Введение**

Стёкла на основе оксида теллура в последние годы активно исследуются в качестве перспективных материалов фотоники. Их оптические свойства включают большой показатель преломления, низкие энергии фононов и широкий инфракрасный (ИК) диапазон пропускания (до 5-7 мкм). Кроме того, они обладают хорошей устойчивостью к кристаллизации и химической стойкостью [1-2]. Введение в состав стекол галогенидов тяжелых металлов способствует получению материалов с пониженной энергией фононов матрицы, что позволяет рассматривать такие материалы как перспективные среды для получения люминесценции редкоземельных активаторов в ближней и средней ИК-области.

На основе фтортеллуридных стекол, активированных  $\text{ErF}_3$  [3-5] возможно изготовление волоконных лазеров с излучением  $\sim 3$  мкм, люминесценция в этой области потушена на колебаниях решетки как в фторосиликатных и фтороборатных системах, так и в чисто теллуридных. Введение в состав теллуридных стёкол хлорида свинца должно приводить к еще большему снижению энергии фононов и улучшению оптических свойств в ИК-области. Хлортеллуридные стёкла изучены меньше, чем фтортеллуридные, а их применение также предполагается в качестве материалов для ИК-фотоники [6].

Одной из проблем при синтезе, получении изделий и эксплуатации галогенидных и оксогалогенидных стёкол является их низкая, по

сравнению с оксидными стёклами, химическая стойкость. Химическую устойчивость оптических материалов измеряют разными способами, основанными на измерении потери массы образцов [7-9], изменении отражающей способности полированных поверхностей [10], определении концентрации компонентов, перешедших в раствор травителя [11]. В данной работе были использованы методы определения химической стойкости стекла и изделий из него по ГОСТ 10134.1-2017 [7], ГОСТ 10134.2-2017 [8] и ГОСТ 10134.3-2017 [9].

**Экспериментальная часть**

Оксохлоридные свинцово-теллуридные стёкла с общей формулой  $x\text{PbCl}_2-(99-x)\text{TeO}_2-1\text{NdF}_3$ , где  $10 \leq x \leq 50$  мол.%, были синтезированы из реактивов  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  и  $\text{NdF}_3$  чистотой не хуже 99,9 мас.%. Стёкла синтезировали по стандартной расплавной методике. Шихты массой 20 грамм плавляли в муфельной печи при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 30 минут в «закрытых» корундовых тиглях. Расплав отливали в латунные формы.

Методика измерения водостойкости состоит в определении потери массы образца стекла в виде порошка со свежей поверхностью скола после выдержки 5 часов в дистиллированной воде при  $98^\circ\text{C}$  (на водяной бане), водостойкость выражается в % и рассчитывается по формуле (1):

$$X_B = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m} \quad (1)$$

где  $m$  - масса навески до испытания, г;  $m_1$  - масса навески после испытания, г.

Стекла обладают высокой водостойкостью, растворимость составляет менее 0,5 % (рис. 1), зависимость от состава нелинейна. Значение при 20 мол. %  $PbCl_2$  выпадает, и, скорее всего, является случайным, связанным с сильной дефектностью стекла. При содержании  $PbCl_2$  более 30 мол. % растворимость растёт с ростом содержания  $PbCl_2$ .

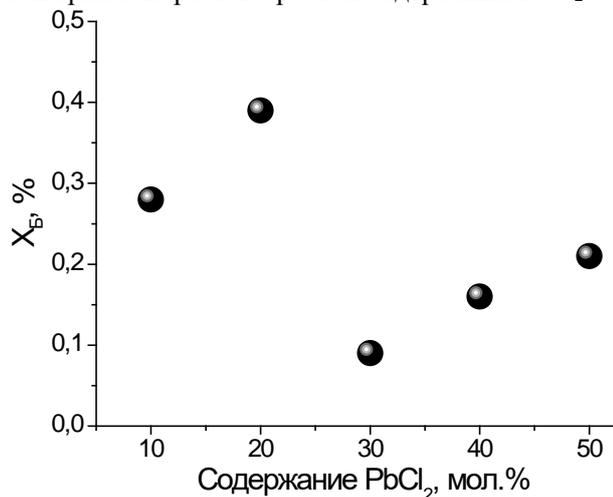


Рис. 1. Зависимость водостойкости для системы  $PbCl_2 - TeO_2 - NdF_3$  от содержания  $PbCl_2$ .

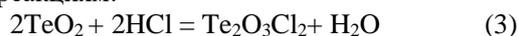
При исследовании кислотостойкости и щелочестойкости образцы стекла должны быть достаточно большими, правильной формы и иметь полированную поверхность. Кислотостойкость определяют по растворимости в 6 н. растворе кипящей  $HCl$ , щелочестойкость в кипящем растворе смеси 1 н.  $NaOH$  и 1 н.  $Na_2CO_3$ . Растворимость стёкол в кислых и щелочных средах определяли по формуле (2):

$$X = \frac{m - m_1}{S} \quad (2)$$

где  $m$  - масса навески до испытания, мг;  $m_1$  - масса навески после испытания, мг;  $S$  - площадь поверхности образца,  $dm^2$ .

Кислотостойкость оксохлоридных свинцово-теллуридных стекол оказалась низкой, стекла утратили прозрачность, побелели, а раствор приобрел желтый цвет, что соответствует солям теллура. Потеря массы убывает при увеличении содержания  $PbCl_2$  в составе стёкол (рис. 2).

Сопоставление данных говорит о том, что растворение идёт в основном через взаимодействие с  $TeO_2$  по реакциям:



Стекла в свинец-хлортеллуридной системе обладают средней щелочестойкостью (относятся к 3 классу). При этом растворимость линейно падает с ростом содержания  $PbCl_2$  (рис. 3).

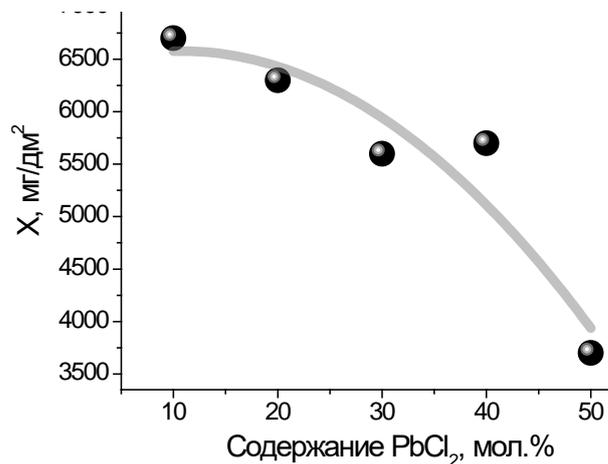


Рис. 2. Зависимость растворимости стёкол в кислых средах в системе  $PbCl_2 - TeO_2 - NdF_3$  от содержания  $PbCl_2$ .

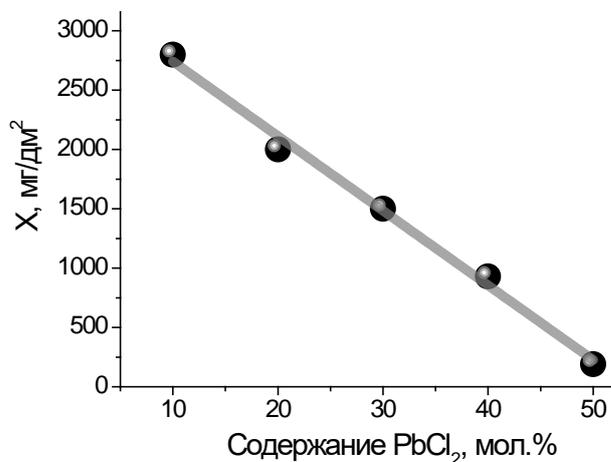
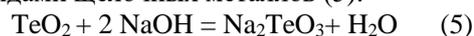


Рис. 3. Зависимость растворимости стёкол в щелочных средах в системе  $PbCl_2 - TeO_2 - NdF_3$  от содержания  $PbCl_2$ .

Таким образом, растворение тоже идет по реакции взаимодействия оксида теллура с гидроксидами щелочных металлов (5):



### Заключение

Стекла в свинцовой хлортеллуридной системе обладают высокой водостойкостью, низкой кислотостойкостью и средней щелочестойкостью. Растворение в кислых и щелочных средах происходит по реакциям оксида теллура с соответствующими реагентами. Увеличение содержания хлорида свинца положительно сказывается на химической стойкости данных стекол.

Выполнено при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования,  
Госзадание FSSM-2020-0005

### Список литературы

1. Замятин О.А., Сибиркин А.А. Исследование оптических свойств теллуридных стёкол в коротковолновой области спектра. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 66 с.

2. Wang P. Tellurite glass and its application in lasers /P. Wang, S. Jia, X. Lu, Y. Jiang, J. Yu, X. Wang, S. Wang, E. Lewis //Tellurite Glasses-Synthesis, Characterization and Applications; Intech Open: London, UK. 2020, P. 261-290.
3. Li Y. Visible-infrared luminescence of Er<sup>3+</sup> doped fluorotellurite glasses/Y. Li, B. Dou, Z. Xiao, B. Li, F. Huang, Y. Li, S. Xu // Optical Materials. 2020. V. 105. 109900
4. Lalla E.A. Raman-IR spectroscopic structural analysis of rare-earth (Re<sup>3+</sup>) doped fluorotellurite glasses at different laser wavelengths / E.A.Lalla, U.R. Rodriguez-Mendoza, A. Sanz-Arranz, M. Konstantinidis, J. Freemantle, P. Such, A.D. Lozano-Gorrin, V. Lavin, G. Lopez-Reyes, F. Rull-Perez // Vibrational Spectroscopy. 2020. V. 106. 103020
5. Ma Y. Er<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>-Codoped Fluorotellurite Glasses for 2.7 μm Fiber Laser Materials / Y. Ma, F. Huang, L. Hu, J. Zhang // Fibers. 2013, V.1, P.11-20
6. Fortes L.M. Influence of Er<sup>3+</sup> on the early stages of crystallization of chloro-tellurite glasses studied by XRD and EXAFS / L.M. Fortes, L.F. Santos, M.C. Gonçalves, R. M. Almeida, F. D'Acapito // Journal of Non-Crystalline Solids. 2004. V.348. P. 11–16
7. ГОСТ 10134.1-2017. Межгосударственный стандарт. Стекло и изделия из него. Методы определения химической стойкости. Определение водостойкости при 98°C.
8. ГОСТ 10134.2-2017 Межгосударственный стандарт. Стекло и изделия из него. Методы определения химической стойкости. Определение кислотостойкости.
9. ГОСТ 10134.3-2017. Межгосударственный стандарт. Стекло и изделия из него. Методы определения химической стойкости. Определение щелочестойкости.
10. ГОСТ 13917—92. Материалы оптические. Методы определения химической устойчивости. Группы химической устойчивости.
11. Ивлева И.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Технология материалов: Учебное пособие. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. 100 с.

УДК 666.11.01.113.2:543.424

Волкова Д.В., Трофимова А.А., Серкина К.С., Степанова И.В.

**Структурные изменения стекол системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$** Волкова Дарья Владимировна – студент, [daria90320@gmail.com](mailto:daria90320@gmail.com);

Трофимова Анастасия Александровна – студент;

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК.

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

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

*Германатные стекла, легированные висмутом, имеют потенциальное применение в качестве оптических волокон, благодаря наличию люминесценции в области 1000–1500 нм. Для достижения эффективной люминесценции необходимо малое количество и равномерное распределение висмутовых активных центров. Важнейшей проблемой является высокая температура синтеза германатных стекол с малым содержанием оксида висмута, которая оказывает негативное влияние на люминесцентные характеристики данных стекол. Модифицирование оксидом натрия позволяет снизить температуру синтеза висмутгерманатных стекол и улучшить их оптическое качество, изменяя структуру данных стекол. В данной работе изучены спектры комбинационного рассеяния света стекол системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ , проанализированы структурные изменения стекол при различных содержаниях  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ .*

*Ключевые слова:* висмутгерманатные стекла, оксид натрия, модифицирование стекла, структура стекла

**Structural changes in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$  glass system**

Volkova D.V., Trofimova A.A., Serkina K.S., Stepanova I.V.

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

*Bismuth-doped germanate glasses have potential applications as optical fibers due to the presence of luminescence in the 1000–1500 nm region. Small amount and uniform distribution of bismuth active centers is required to achieve the luminescence efficiency. The most important problem is the high-temperature synthesis of germanate glasses with a low content of bismuth oxide, which has a negative effect on the glass's luminescence characteristics. Sodium oxide modification makes possible to lower the synthesis temperature of bismuth germanate glasses and improve their optical quality, while changing the structure of these glasses. In this paper, we study Raman spectra of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$  glass system and analyze structural changes in glasses at different contents of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}$ .*

*Keywords:* bismuth-germanate glasses, sodium oxide, glass modification, glass structure

**Введение**

Стекла на основе оксида висмута и оксида германия являются перспективными материалами для использования их в качестве оптических волноводов в инфракрасной области, активных сред для оптических усилителей света [1]. Данные стекла обладают интересными структурными характеристиками, которые являются результатом изменений координации атомов висмута и германия. Оксид германия как типичный стеклообразователь может создавать стеклянную сетку, состоящую из тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$ , тогда как оксид висмута, являясь условным стеклообразователем, в стекле может присутствовать в различных координациях – октаэдрической  $[\text{BiO}_6]$  и пирамидальной  $[\text{BiO}_3]$ . Координация висмута изменяется в зависимости от его концентрации, чаще всего в стекле находятся ионы  $\text{Bi}^{3+}$  в искаженной октаэдрической координации [2].

Как известно, добавление оксида натрия значительно уменьшает вязкость расплава, что упрощает синтез германатных стекол. Введение щелочного оксида в стеклообразующий оксид приводит к ослаблению мостиковых связей в стекле [3]. Значения плотности и показателя преломления натрий-германатных стекол увеличиваются с ростом содержания модификатора, проходя через максимум

при 15 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Такая нелинейная зависимость физических свойств от состава щелочного оксида называется «германатной аномалией». Одна из теорий, касающаяся структурных изменений стекол выдвинута в работе [4], ее авторы приписывают аномальные свойства переходу ионов германия из четырехкратной в шестикратную координацию. В более поздней работе [5] было подтверждено наличие немостикового кислорода, и было выдвинуто предположение, что явление «германатной аномалии» связано с переходом 4-членных колец тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$  в 3-членные. Единого мнения о структурной модели щелочно-германатных стекол и об изменениях, происходящих в них, до сих пор нет.

**Экспериментальная часть**

Синтезированы 3 серии стекол составов с общей формулой:  $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(100\text{--}x\text{--}y)\text{GeO}_2\text{--}y\text{Na}_2\text{O}$ , где  $x = 1\text{--}7$ ,  $y = 3\text{--}5$  мол.%. Порошки оксида висмута (ос.ч.), оксида германия (ос.ч.), карбоната натрия (ос.ч) смешивали и плавляли в корундовых тиглях при 1100 °С в течение 30 минут, расплав отливали на металлическую подложку комнатной температуры. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000 с использованием возбуждающего лазера 785 нм, в диапазоне сдвига частот 200–2000  $\text{cm}^{-1}$  в геометрии обратного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния света всех германатных стекол с разным содержанием оксидов висмута и натрия представлены на рисунках 1–3. На основании анализа литературных данных [5–7] выявлено, что в области низких частот ( $\sim 200\text{--}390\text{ см}^{-1}$ ) для всех стекол появляется полоса  $\sim 385\text{ см}^{-1}$ , связанная с изгибными модами связей Ge–O–Ge. Также на всех спектрах КР образцов (рис. 1–3) имеются две интенсивные полосы  $\sim 455$  и  $555\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к симметричным валентным колебаниям связей Ge–O–Ge 4- и 3-членных колец  $[\text{GeO}_4]$ , соответственно. Из спектров КР видно, что при малом содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в матрице стекла преобладают 4-членные кольца  $[\text{GeO}_4]$ , с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  возрастает количество 3-членных колец.

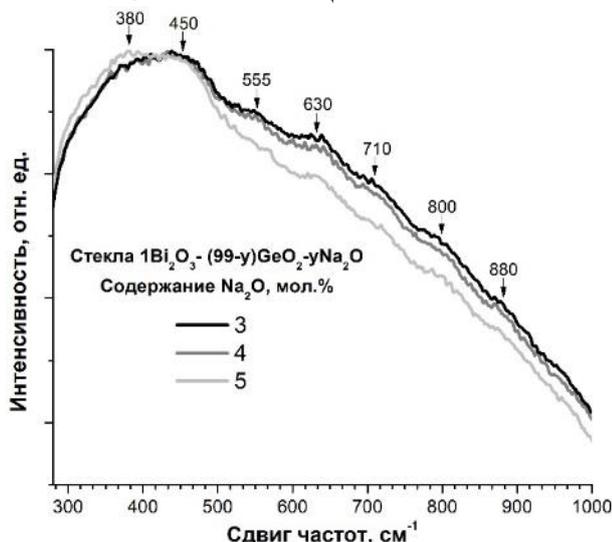


Рис. 1. Спектры КР стекол  $1\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(}99\text{-}y\text{)GeO}_2\text{-}y\text{Na}_2\text{O}$ .

Полоса в области  $630\text{--}640\text{ см}^{-1}$  на спектрах КР приписана деформационным изгибным колебаниям связей Ge–O–Ge внутри кольца тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$ , при росте содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  данная полоса становится интенсивней, что говорит об увеличении дефектности структуры стекла. Полоса  $\sim 710\text{ см}^{-1}$  также относится к колебанию связей Ge–O с участием немостиковых атомов кислорода, принадлежащих тетраэдрам  $[\text{GeO}_4]$  [7].

В диапазоне частот  $\sim 700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  для стекол наблюдаются две хорошо выраженные полосы  $\sim 800$  и  $880\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть связаны с антисимметричным колебанием связей Ge–O–Ge. Эти полосы явно слабее для стекол с малым содержанием оксида висмута и выглядят почти как одна очень широкая полоса. В работе [5] сообщалось, что для натрий-германатных стекол при концентрациях ниже концентрации «германатной аномалии» эти полосы были обнаружены при  $\sim 840$  и  $\sim 935\text{ см}^{-1}$ , существенная разница в значениях энергий колебаний наших результатов с приведенными выше вероятнее всего связана с присутствием в стекле висмута в октаэдрической  $[\text{BiO}_6]$  и пирамидальной  $[\text{BiO}_3]$  координациях. Однако, в этой же работе [5] подробно разобрано появление полос в спектрах КР, связанных с  $Q_3$ - и  $Q_2$ - единицами тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$  ( $Q_n$ , где  $n$  -

число немостиковых атомов кислорода) при концентрациях щелочного оксида ниже 15 мол.%. Авторы [5] обнаружили, что при содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  менее 5 мол. % полосы  $\sim 800$  и  $880\text{ см}^{-1}$  относятся к образующимся  $Q_3$ - и  $Q_2$ -единицам.

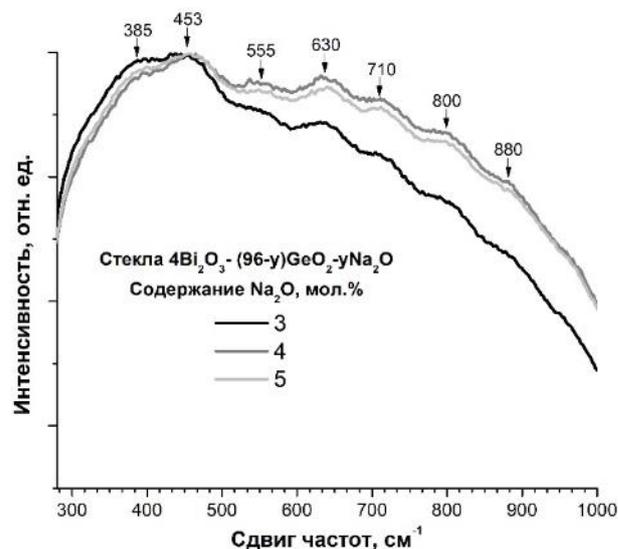


Рис. 2. Спектры КР стекол  $4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(}96\text{-}y\text{)GeO}_2\text{-}y\text{Na}_2\text{O}$ .

Серия с 4 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  является «промежуточной» по количеству оксида висмута среди исследуемых стекол, поэтому на спектрах КР стекол данной серии (рис. 2) нет явной зависимости появления  $Q_3$ - и  $Q_2$ -единиц от роста концентрации модификатора. Ионы висмута способствуют образованию 4-членных колец из тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$ , о чем также свидетельствует увеличение интенсивности полосы  $455\text{ см}^{-1}$  на спектре КР стекол с содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , равным 4 и 7 мол.% (рис. 3).

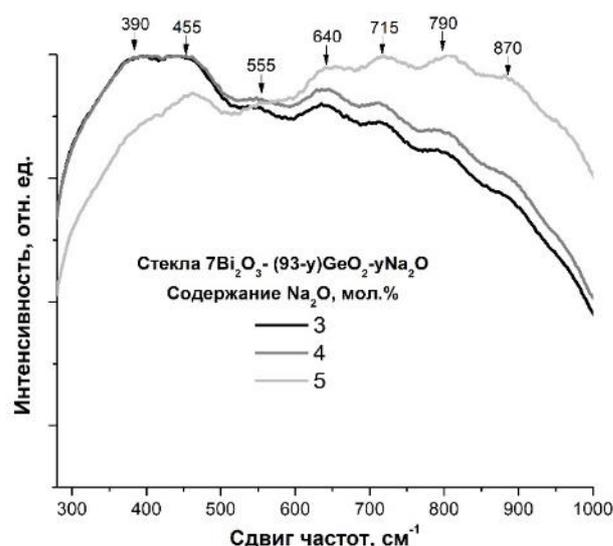


Рис. 3. Спектры КР стекол  $7\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(}93\text{-}y\text{)GeO}_2\text{-}y\text{Na}_2\text{O}$ .

Поскольку общепринятая модель висмутовых активных центров (ВАЦ) считает, что ВАЦ представляют собой комбинацию ионов висмута в низкой степени окисления с другими катионами и дефектами стеклянной матрицы, изменение в конфигурации сетки стекла существенно влияет на

структуру ВАЦ, ответственных за люминесценцию в области 1000–1600 нм [1]. Поэтому модифицирование оксидом натрия может быть использовано для регулирования числа висмутовых активных центров в германатных стеклах. Добавление модификатора потенциально может улучшить стабильность висмутовых центров, что, безусловно, потребует дополнительных исследований в этом направлении.

#### Заключение

Проанализировав спектры КР стекол системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ , можно сделать вывод, что введение оксида натрия в состав висмутгерманатных стекол значительно изменяет их структуру. Модифицирование оксидом натрия германатных стекол, легированных висмутом, не только позволяет улучшить качество стекол, но и может служить инструментом для регулирования количества висмутовых активных центров.

#### Список литературы

1. Peng M. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials / Peng M., Dong G., Wondraczek L., Zhang L., Zhang N., Qiu J. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. Is. 11–13. P. 2241–2245.
2. Pascuta P. The local structure of bismuth germanate glasses and glass ceramics doped with

europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy / Pascuta P., Pop L., Rada S., Bosca M., Culea E. // *Vibrational Spectroscopy*. 2008. V. 48. P. 281–284.

3. Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В. Влияние оксида натрия на свойства германатных стекол, легированных висмутом и церием // *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. Т. 35. № 6. С. 98–100.

4. Hoppe U. The change of the Ge-O coordination number in potassium germanate glasses probed by neutron diffraction with high real-space resolution. / Hoppe U., Kranold R., Weber H.-J., Hannon A.C. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999. V. 248. P. 1–10.

5. Henderson S., Wang M. Germanium coordination and the germanate anomaly // *Optical Materials*. 2014. V. 5. № 1. P. 163–168.

6. Alvarado-Rivera J. Effect of  $\text{CeO}_2$  on the glass structure of sodium germanate glasses / Alvarado-Rivera J., Rodríguez-Carvajal D. A., Acosta-Enríquez M. C., Manzanares-Martínez M. B., Álvarez E., Lozada-Morales R., Díaz G. C., Leon A. D., Zayas M. // *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. V. 97. No. 11. P. 3494–3500.

7. Zhao G. Broadband mid-infrared emission around 2.9  $\mu\text{m}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  doped bismuth germanate glass / Zhao G., Jin W., Fang Y., Gong T., Guo J., Dawai S., Liao M., Hu L. // *Materials Research Bulletin*. 2016. V. 84. P. 378–381.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/426

Жегучева Ю.В., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.

**Люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, легированных  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$** Жегучева Юлия Владимировна – студент; [zhgucheva.juliia@yandex.ru](mailto:zhgucheva.juliia@yandex.ru)

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры ХТК.

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

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

*Висмутгерманатные стекла обладают широкополосной люминесценцией в инфракрасном диапазоне 1100–1500 нм, источником которой являются оптические центры на основе висмута в низкой степени окисления. Добавление в данную стеклянную матрицу ионов редкоземельных элементов, таких как эрбий и иттербий, позволит расширить спектральный диапазон излучения. В статье рассмотрено влияние солегирования ионами эрбия и иттербия на люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол в ближней инфракрасной области спектра.*

*Ключевые слова: оксид германия, висмут, эрбий, иттербий, люминесценция*

**Luminescent properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped bismuth-germanate glasses**

Zhегucheva J.V., Serkina K.S., Stepanova I.V., Runina K.I.

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

*Bismuth germanate glasses have a broadband luminescence in the infrared range of 1100–1500 nm, which is produced by optical centers based on bismuth in a low oxidation state. The addition of rare earth ions such as erbium and ytterbium to this glass matrix will expand spectral range of emission. The paper considers the effect of co-doping with erbium and ytterbium ions on the luminescent properties of bismuth germanate glasses in the near infrared spectrum.*

*Key words: germanium oxide, bismuth, erbium, ytterbium, luminescence*

**Введение**

Стекла на основе оксида висмута, применяемые в оптике, являются перспективными материалами, способными обеспечить скорость передачи информации с минимальными оптическими потерями. Люминесценция висмутгерманатных стекол представлена широкой полосой в телекоммуникационной области спектра на длинах волн 1100–1500 нм. Люминесценция возникает за счет энергетических переходов сложных по своей структуре висмутовых активных центров (ВАЦ), состоящих из комбинации низковалентных ионов висмута и/или их ассоциатов с компонентами матрицы [1–3]. Для улучшения люминесцентных свойств и расширения спектрального диапазона люминесценции висмутгерманатных стекол применяются легирующие добавки, в частности ионы редкоземельных элементов (РЗЭ)  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [4]. В легированной стеклянной матрице можно достигать эффективного лазерного возбуждения редкоземельных ионов (РЗИ) и люминесценции в широком диапазоне, в частности на длинах волн 1450–1650 нм за счет ионов  $\text{Er}^{3+}$  и на длинах волн 930–1080 нм и за счет ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .

**Экспериментальная часть**

В ходе исследования были синтезированы 10 образцов стекол состава  $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2+y\text{Er}_2\text{O}_3/z\text{Yb}_2\text{O}_3$ , где  $x = 9, 10$ ;  $y = 0, 0,1$ ;  $z = 0, 0,2$  мол.%. Образцы стекол получали из особо чистых оксидов, порошки предварительно спекали дважды при температуре 730–750 °С с промежуточным перетираем в агатовой ступке. Синтез стекол проводили плавлением шихты при температуре 1100

°С в течение 30 минут в воздушной среде, расплав отливали на металлическую подложку комнатной температуры. После остывания готовые образцы стекол отжигали для снижения термических напряжений при 350°С на протяжении 3 часов с последующим охлаждением в режиме остывания печи. Для дальнейших исследований на универсальном шлифовально-полировальном станке стеклянные образцы готовили в форме плоскопараллельных полированных пластин толщиной ~1–2 мм. Спектры поглощения стекол снимали на спектрофотометре JASCO модели V-770 с шагом 1 нм в диапазоне: 190–2700 нм. Спектры люминесценции регистрировали при комнатной температуре (300 К) с помощью и спектрометра NIR Quest 512 (Ocean Optics) с диапазоном съемки от 898 до 1731 нм. Источниками возбуждения служили лазерные диоды с длиной волны 520, 785, 973 нм (NIR Quest 512).

Синтезированные образцы обладают хорошим оптическим качеством и имеют красную окраску. Спектры поглощения стеклянных матриц, легированных ионами эрбия и/или иттербия, приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Также для сравнения приведены спектры поглощения нелегированного висмутгерманатного стекла того же состава. Для удобства дополнительно указаны ионы-активаторы, ответственные за пики поглощения в стеклах. Широкая полоса поглощения в области 500 нм связана с поглощением висмутовых активных центров [1, 3]. Максимумы на 379 нм, 490 нм, 522 нм, 653 нм, 797 нм, 977 нм и 1530 нм относятся к соответствующим энергетическим переходам в ионах

эрбия  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ ,  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  и  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  [4]. Ионы иттербия с энергетическим переходом  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  дают дополнительную полосу поглощения с максимумом на 977 нм [5].

Сравнение спектров поглощения (рис. 1, 2) легированных и нелегированных стекол дает понять, что при введении в матрицу висмутгерманатных стекол состава  $9\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}91\text{GeO}_2$  и  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  редкоземельных ионов ( $\text{Er}^{3+}$  и/или  $\text{Yb}^{3+}$ ) наблюдается усиление полосы поглощения в области 500 нм. При введении ионов эрбия в висмутгерманатную матрицу происходит наложение собственных полос поглощения  $\text{Er}^{3+}$  (490 нм и 522 нм) на полосу поглощения ВАЦ [6]. В случае легирования только иттербием, речь идет о смещении окислительно-восстановительного баланса в процессе синтеза стекла. Ионы иттербия обладают склонностью к восстановлению [7], и при введении ионов иттербия в расплаве протекают реакции  $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Bi}^{n<2}$ . Вероятнее всего, легирование ионами  $\text{Yb}^{3+}$  способствует формированию дополнительных активных центров, связанных с висмутом. Для стекол, одновременно легированных  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , проявляются все полосы поглощения, описанные ранее для индивидуальных ионов.

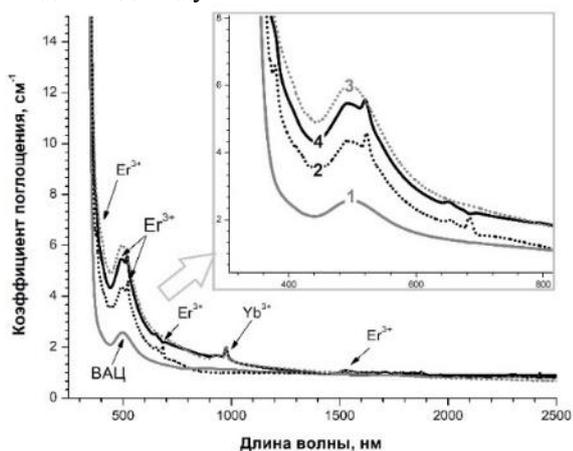


Рис. 1. Спектры поглощения стекол  $9\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}91\text{GeO}_2$  с содержанием  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 1 — 0/0; 2 — 0,1/0; 3 — 0/0,2; 4 — 0,1/0,2.

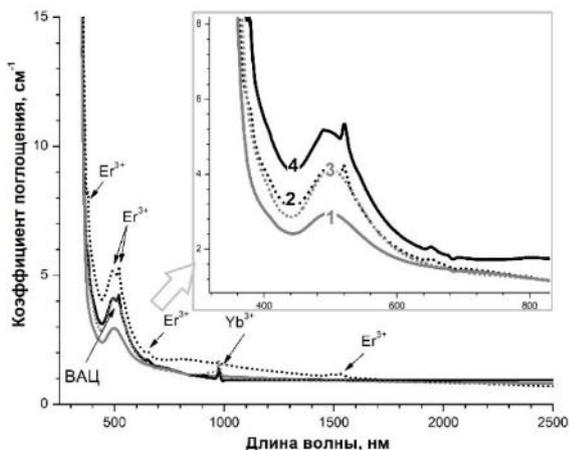


Рис. 2. Спектры поглощения стекол  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  с содержанием  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 1 — 0/0; 2 — 0,1/0; 3 — 0/0,2; 4 — 0,1/0,2.

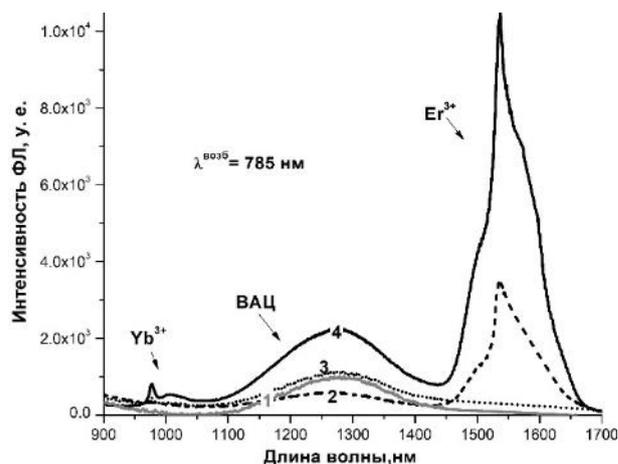


Рис. 3. Спектры ФЛ при  $\lambda_{\text{возб}}=785$  нм стекол  $9\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}91\text{GeO}_2$  с содержанием  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 1 — 0/0; 2 — 0,1/0; 3 — 0/0,2; 4 — 0,1/0,2.

При  $\lambda_{\text{возб}}=785$  нм для стекол состава  $9\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}91\text{GeO}_2$  и  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  (рис. 3, 4) наблюдается широкополосная люминесценция ВАЦ в диапазоне 1100–1500 нм [1, 2], её интенсивность практически одинакова для обеих матриц. Стекла, легированные  $\text{Er}^{3+}$  и/или  $\text{Yb}^{3+}$ , демонстрируют характерную для данных РЗЭ люминесценцию в диапазонах 950–1050 нм ( $\text{Yb}^{3+}$ ) и 1450–1650 нм ( $\text{Er}^{3+}$ ) [3, 5], что дает дополнительное уширение полосы люминесценции ВАЦ.

Добавление только ионов эрбия в матрицу висмутгерманатного стекла незначительно влияет на интенсивность люминесценции стекол в диапазоне 1100–1500 нм, но дает дополнительную полосу ФЛ в длинноволновой области 1450–1650 нм. Добавление же только ионов иттербия не позволяет уширить диапазон люминесценции и увеличить её интенсивность при данной длине волны накачки, поэтому целесообразно введение данного РЗИ в висмутгерманатное стекло в качестве иона-сенситизатора для  $\text{Er}^{3+}$  [5].

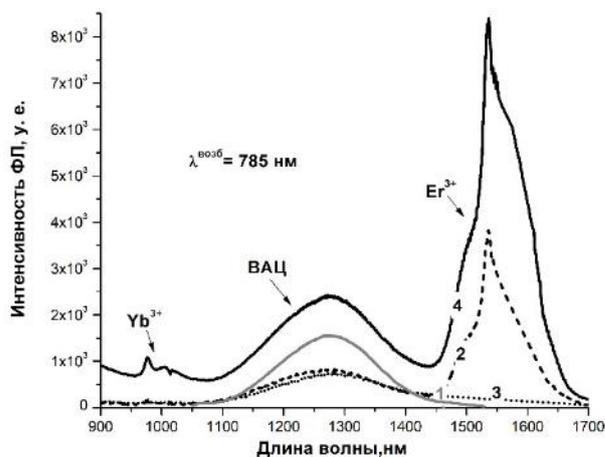


Рис. 4. Спектры ФЛ при  $\lambda_{\text{возб}}=785$  нм стекол  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  с содержанием  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 1 — 0/0; 2 — 0,1/0; 3 — 0/0,2; 4 — 0,1/0,2.

Как видно из спектров ФЛ (рис.3, 4), совместное введение ионов  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  способствует росту интенсивности люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  и

ВАЦ в солегированных стеклах по сравнению с легированными только эрбием или иттербием образцами. Расширение диапазона люминесценции для солегированных стекол объясняется обменным взаимодействием ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{n<2}$ .

#### Заключение

В ходе проведенной работы удалось установить, что для уширения спектрального диапазона люминесценции висмутгерманатных стекол при  $\lambda_{\text{возб}}=785$  нм необходимо совместное введение пары ионов-активаторов  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Уширение диапазона фотолюминесценции и её усиление достигается за счёт передачи энергии накачки с  $\text{Yb}^{3+}$  на  $\text{Er}^{3+}$  и ВАЦ. Дальнейший подбор оптимального содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  позволит получить стекла, обладающие сверхширокой полосой люминесценции, покрывающей весь телекоммуникационный диапазон (1000–1700 нм).

*Выполнено при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках проекта FSSM-  
2020-0005.*

#### Список литературы

1. Peng M. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification / Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. // Optics Letters. 2004. V. 29. № 17. P. 1998–2000.

2. Sokolov V. O., Plotnichenko V. G. The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study // Optical Materials. 2014. V. 5. № 1. P. 163–168.

3. Lakshminarayana G. Spectral analysis of optical centres formed in Bi-, Bi/Yb-, Pb-, Pb/Yb-, Sb-, Sb/Yb- and Sn-, Sn/Yb-co-doped germanate glasses / Lakshminarayana G., Yang R., Mao M., Zhang Y., Qiu J. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. № 14. P. 1–8.

4. Kashif I., Ratep A. Luminescence in  $\text{Er}^{3+}$  co-doped bismuth germinate glass–ceramics for blue and green emitting applications // Journal of the Korean Ceramic Society. 2023. V. 60. P. 511–526.

5. Bahari H., Aziz Sidek H.A., Reza Z. Ultrasonic and optical properties and emission of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  doped lead bismuth-germanate glass affected by  $\text{Bi}^+/\text{Bi}^{2+}$  ions // Journal of Luminescence. 2013. V. 143. P. 526–533.

6. Babu P. Optical spectroscopy, 1.5  $\mu\text{m}$  emission, and upconversion properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped metaphosphate laser glasses / Babu P., Seo H. J., Kyoung H. J., Balakrishnaiah R., Jayasankar C.K., Lim K., Lavin V. // Journal of the Optical Society of America B. 2007. V. 24. № 9. P. 2218–2228.

7. Li W. Violet-green excitation for NIR luminescence of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$  glasses / Li W., Cheng J., Zhao G., Chen W., Hu L., Guzik M., Boulon G. // Optics Express. 2014. V. 22, № 8. P. 8831–8842.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.426

Зыкова С.С., Серкина К.С., Рунина К.И., Петрова О.Б.

**Спектрально-люминесцентные и физические свойства свинцовых борогерманатных стекол, легированных самарием и гадолинием**Зыкова Софья Сергеевна – студент магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, [zykova-sc@mail.ru](mailto:zykova-sc@mail.ru);

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры химии и технологии кристаллов;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;

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

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

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

*В статье рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства свинцовых борогерманатных стекол, легированных самарием и гадолинием. Установлено, оптимальное соотношение между сенсibilизатором –  $Gd^{3+}$  и активатором –  $Sm^{3+}$ , способствующее увеличению интенсивности полос люминесценции самария в видимой области спектра.**Ключевые слова: оксид бора, оксид германия, оксид свинца, редкоземельные ионы, люминесценция***Spectral and luminescence properties of lead borogermanate glasses doped with samarium and gadolinium**

Zykova S.S., Serkina K.S., Runina K.I., Petrova O.B.

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

*The article considers the spectral and luminescence properties of lead borogermanate glasses doped with samarium and gadolinium. The optimum ratio between the sensitizer -  $Gd^{3+}$  and activator -  $Sm^{3+}$ , which contributes to an increase in the intensity of samarium luminescence bands in the visible region of the spectrum, has been established.**Key words: boron oxide, germanium oxide, lead oxide, rare earth ions, luminescence***Введение**

Стекла, легированные самарием, имеют высокий потенциал для регистрации температуры бесконтактным методом [1]. Работа таких термометров основывается на измерении температурно-зависимых характеристик: времени жизни возбужденных состояний, формы эмиссионной линии, либо отношении интенсивности двух эмиссионных полос (fluorescence intensity ratio – FIR) в спектре люминесценции [2]. Последний способ измерения обладает важным преимуществом – независимость измеряемой величины от флуктуаций интенсивности и энергии возбуждающего излучения. Несмотря на возможность регистрации температур в широком диапазоне и быстроту отклика самария на происходящие изменения, введение в систему  $Gd^{3+}$  позволяет расширить область температурной чувствительности и улучшить оптические свойства материала [3]. Целью данной работы был синтез стекол с различным содержанием оксидов свинца, самария и гадолиния и определение оптимальных соотношений оксидов редкоземельных элементов самария для получения интенсивной люминесценции.

**Экспериментальная часть**

Составы синтезированных стекол описываются общей формулой:  $42,5B_2O_3 - 42,5GeO_2 - xPbO - ySm_2O_3 - zGd_2O_3$ ,  $x = 11,25; 12; 12,75$ ;  $y = 2,25; 1,875$ ; 1,5 мол. %,  $z = 1,5; 1,125; 0,075$  мол.%. Данные концентрации выбраны с целью нахождения оптимального соотношения между активатором –  $Sm_2O_3$  и сенсibilизатором –  $Gd_2O_3$  для получения наиболее интенсивной люминесценции в рамках матрицы состава  $B_2O_3 - GeO_2$ . Исходные  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,

$PbO$ ,  $Sm_2O_3$  и  $Gd_2O_3$  (марки ос.ч.) брали в указанных мольных соотношениях из расчета навески в 10 грамм. Стекла изготавливали плавлением шихты в корундовых тиглях при 1100 °С в течение 30 минут на воздухе с последующим отливом расплава на пластину из стеклоуглерода, так как его низкая теплопроводность позволяет поддерживать равномерную температуру расплава во время отливки. С целью снятия термических напряжений готовые образцы проходили термическую обработку при 300 °С в течение 4 часов. Полученные стекла для спектрально-люминесцентных исследований изготавливали в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~ 2 мм.

Плотность измеряли гидростатическим методом с помощью весов фирмы MERCURY марки M-ER 123ACF (JR) со специальной оснасткой с точностью  $\pm 0,005$  г/см<sup>3</sup>. Показатели преломления для рассматриваемых систем с учётом соотношения исходных компонентов предположительно не превышают 1,78, поэтому для измерения использовался геммологический рефрактометр МЕГЕОН 72022 и иммерсионная жидкость с показателем преломления 1,78. Точность метода составляет  $\pm 0,01$ . Спектры поглощения стекол регистрировали на спектрофотометре Jasco V-770 в диапазоне от 190 до 2700 нм с шагом 1 нм. Спектры фотолюминесценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon) с двойной монохроматизацией как возбуждающего, так и эмиссионного излучений в диапазоне длин волн 400–720 нм с шагом 1 нм. Регистрация спектров поглощения и люминесценции осуществлялась при комнатной температуре.

Синтезированные стекла, легированные самарием и гадолинием, прозрачны и имеют хорошее качество. На спектрах поглощения стекол (рис.1) можно наблюдать, что спектр состоит из основных 11 полос, связанных с  $f-f$  переходами из основного состояния  $^6H_{5/2}$  иона  $Sm^{3+}$  в различные возбужденные состояния. Переход в состояние  $^6P_{3/2}$  при 402 нм является самым интенсивным в спектре, поскольку  $4f$ -электроны экранированы  $5s$  и  $5p$ -оболочками. Остальные полосы поглощения расположены в ИК-области, наиболее интенсивная полоса соответствует переходу  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$ . Интенсивность всех полос поглощения возрастает с увеличением содержания  $Sm^{3+}$ . Увеличение содержания оксида свинца, смещает коротковолновый край поглощения в длинноволновую область.

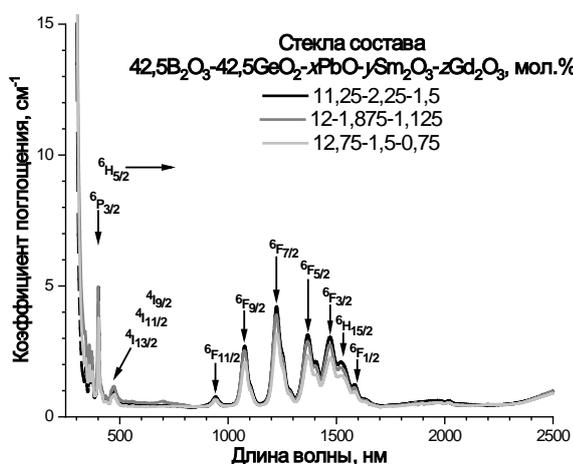


Рис.1. Спектры поглощения стекол состава  $42,5B_2O_3 - 42,5GeO_2 - xPbO - ySm_2O_3 - zGd_2O_3$ , 1 – 11,25-2,25-1,5; 2 – 12-1,875-1,125; 3 – 12,75-1,5-0,75.

Спектры люминесценции борогерманатных стекол рассматриваемой серии (рис. 1) демонстрируют полосы при 562, 597, 645 нм, которые обусловлены переходами между  $4f-4f$  уровнями. Данные полосы применимы для различных технологий и соответствуют переходам  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^6H_{7/2}$ ,  $^6H_{9/2}$  соответственно [4]. Наиболее интенсивным переходом является  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ , который соответствует оранжевой люминесценции. Оставшиеся два перехода,  $^6H_{5/2}$  и  $^6H_{9/2}$ , являются сверхчувствительными и проявляют желтую и красновато-оранжевую люминесценцию. Увеличение концентрации редкоземельного иона приводит к концентрационному тушению, поскольку ионы  $Sm^{3+}$  приближаются друг к другу в результате происходит передача энергии между ними. Существенную роль играет оксид гадолиния, являющегося по отношению к самарию сенсбилизатором. Наиболее интенсивная люминесценция соответствует образцу, где содержание  $Sm^{3+}$  составляет 1,5 мол.%. В серии интенсивность пика при 602 нм изменяется нелинейно: наиболее интенсивный пик при соотношении  $Sm_2O_3$  к  $Gd_2O_3$  2:1, далее 1,5:1 и менее интенсивный 1,67:1.

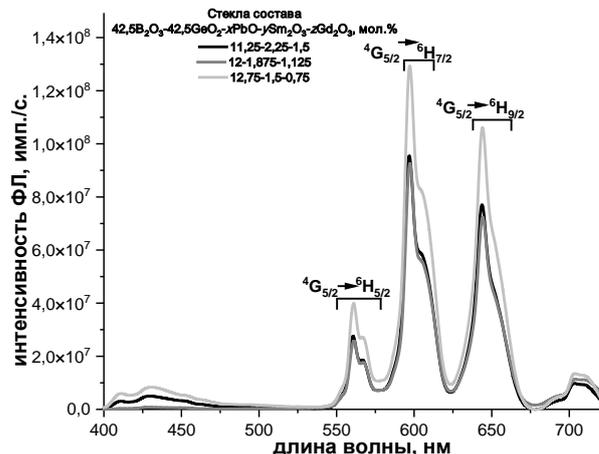


Рис.2. Спектры люминесценции стекол состава  $42,5B_2O_3 - 42,5GeO_2 - xPbO - ySm_2O_3 - zGd_2O_3$  при  $\lambda^{exc} = 377$  нм, 1 – 11,25-2,25-1,5; 2 – 12-1,875-1,125; 3 – 12,75-1,5-0,75.

Поскольку для стекол имеют значение не только люминесцентные свойства, но и физические, были проведены измерения показателей преломления и плотности полученных образцов с целью оценки возможности их применения в области люминесцентной термометрии, где требуется сочетание интенсивной люминесценции с оптимальными физическими характеристиками.

Известно, что плотность образцов зависит от количества вносимых в шихту компонентов, так как рассматриваемое физическое свойство является аддитивным. Графическое представление полученных данных (рис. 3) позволяет проследить, что увеличение мольного содержания  $PbO$  способствует увеличению плотности образцов, данная зависимость носит линейный характер [5].

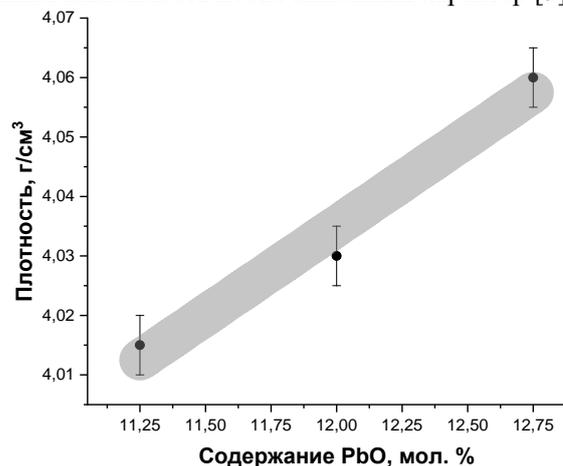


Рис.3. Плотность синтезированных образцов

Тенденция к увеличению значений плотности с ростом содержания оксида свинца должна сохраняться и для значений показателя преломления стекол, однако незначительная разница в содержании оксида свинца (менее 1 мол.%) не влияет на значения показателя преломления, измеренных с помощью геммологического рефрактометра (табл.1). Показатель преломления синтезированных стекол равен 1,68, что согласуется с данными [6].

Таблица 1. Показатели преломления синтезированных стекол

|  |       |      |       |
|--|-------|------|-------|
| Содержание PbO, мол. %                 | 11,25 | 12   | 12,75 |
| Показатель преломления, n <sub>D</sub> | 1,68  | 1,68 | 1,68  |

**Заключение**

В ходе проведенного исследования синтезированы легированные оксидом самария и гадолиния свинцовые борогерманатные стекла и исследованы их спектрально-люминесцентные и физические свойства. Получена интенсивная люминесценция, характерная для Sm<sup>3+</sup> в видимой области спектра. Введение в состав стекла оксида самария и гадолиния в разном количестве позволило выявить их оптимальное соотношение, которое составило 2:1, позволяющее получить наиболее интенсивную люминесценцию, а также отследить влияние компонентов матрицы. Кроме того, были проведены измерения показателей преломления и плотности полученных образцов с целью оценки возможности применения синтезированных стекол в области люминесцентной термометрии.

*Выполнено при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках проекта FSSM-  
2020-0005.*

**Список литературы**

1. Gökçe, M. Koçyiğit, D. Optical and luminescence characteristics of Sm<sup>3+</sup> doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses // Optical Materials. 2018. V.83. P.233-240.
2. Wang Q. A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials / Wang Q., Liao M., Lin Q., Xiong M., Mu Z. // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V.850. P.156744.
3. Wantana N. Energy transfer from Gd<sup>3+</sup> to Sm<sup>3+</sup> and luminescence characteristics of CaO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scintillating glasses / Wantana N., Kaewjaeng S., Kothan S., Kim H. J., Kaewkhao // Journal of Luminescence. 2017. V.181. P. 382-386.
4. Zaman F. Optical and luminescence properties of Li<sub>2</sub>O-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MO=Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO) glasses / Zaman F., Kaewkhao J., Rooh G., Srisittipokakun N. // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 676. P.275-285
5. Rammah Y. S. The role of PbO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insertion on the shielding characteristics of novel borate glasses / Rammah Y. S., Mahmoud K. A., Kavaz E., Kumar A., El-Agawany F. I. // Ceramics International. 2020. V.46. No. 15. P. 23357-23368.
6. Ehart D. Structure, properties and applications of borate glasses // Glass technology. 2000. V. 41. No. 6. P. 182-185.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.426

Король А.В., Ефимочкина А.В., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.

**Спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, легированных оксидом тулия**Король Анна Владимировна – студент, [korol.anna.2001@mail.ru](mailto:korol.anna.2001@mail.ru);

Ефимочкина Александра Вадимовна – студент;

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры ХТК.

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

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

*В статье рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, легированных оксидом тулия. Установлено, что полосу люминесценции в области 1100–1500 нм, связанную с висмутовыми активными центрами, можно дополнительно уширить до 1750 нм за счет введения ионов  $Tm^{3+}$ .*

*Ключевые слова: оксид висмута, оксид германия, оксид тулия, люминесценция*

**Spectral and luminescent properties of bismuth germanate glasses doped with thulium oxide**

Korol A.V., Efimochkina A.V., Serkina K.S., Stepanova I.V., Runina K.I.

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

*The article considers the spectral-luminescent properties of bismuth germanate glasses doped with thulium oxide. It has been found that the luminescence band in the region of 1100–1500 nm associated with bismuth active centers can be further broadened to 1750 nm by  $Tm^{3+}$  ions doping.*

*Key words: bismuth oxide, germanium oxide, thulium oxide, luminescence*

**Введение**

Стекла, легированные висмутом, обладают люминесценцией в ближней ИК-области, что делает их потенциальными средами для оптического усиления [1]. Источником люминесценции в таких стеклах служат висмутовые активные центры (ВАЦ), обладающие сложной комплексной структурой, в основе которой лежат ионы висмута в низких степенях окисления [2]. Введение редкоземельных ионов (РЗИ) в висмутгерманатные стекла может способствовать дополнительному уширению и усилению полосы люминесценции ВАЦ. Ионы  $Tm^{3+}$  могут выступать как сенсбилизатор для висмутовых активных центров [3], а их собственная люминесценция лежит на границах спектрального диапазона люминесценции ВАЦ [4]. Целью данной работы был синтез стекол с различным содержанием оксидов висмута и германия, легированных оксидом тулия и исследование влияния ионов  $Tm^{3+}$  на спектрально-люминесцентные характеристики стекол.

**Экспериментальная часть**

Состав синтезированных стекол можно описать общей формулой:  $10Bi_2O_3-90GeO_2+xTm_2O_3$ , где  $x=0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075$  и  $0,1$  мол.%. Исходные  $Bi_2O_3$ ,  $GeO_2$  и  $Tm_2O_3$  (ос.ч) предварительно смешивали и спекали дважды при  $730^\circ C$  в течение 3 часов с промежуточным перетиранием смеси. Стекла изготавливали плавлением шихты в корундовых тиглях при температуре  $1100^\circ C$  на воздухе и последующим отливом на металлическую подложку. Для снятия термических напряжений готовые стекла отжигали при  $350^\circ C$  в течение 3 часов. Образцы для спектрально-люминесцентных исследований

изготавливали в виде плоскопараллельных отполированных пластин толщиной  $\sim 2$  мм.

Спектры поглощения стекол снимали на спектрофотометре Jasco V-770 в диапазоне длин волн 190–2700 нм. Спектры люминесценции регистрировали при комнатной температуре (300 К) с помощью спектрометра NIR Quest 512 (Ocean Optics) с диапазоном съемки от 898 до 1731 нм, источниками возбуждения служили лазерные диоды с длинами волн 520 и 785 нм.

Синтезированные стекла, легированные тулием, обладают хорошим качеством, прозрачны и окрашены в красный цвет. Из спектров поглощения стекол (рис. 1) видно, что образцы обладают характерным для висмутовых активных центров (ВАЦ) поглощением в области 500 нм [1], увеличение интенсивности которого предположительно связано с увеличением количества данных активных центров при добавлении  $Tm_2O_3$  [3]. Также при добавлении оксида тулия на спектрах проявляются полосы поглощения ионов  $Tm^{3+}$  на 685, 785, 1210 и 1670 нм, связанные с переходами  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$  и  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ , соответственно [4]. Интенсивность данных полос постепенно увеличивается с ростом содержания оксида тулия. Край коротковолнового поглощения для всех исследуемых стекол незначительно смещается в сторону длинных волн с ростом концентрации оксида тулия [4]. Полосы поглощения с максимумами в области 500 нм и на 785 нм указывают на то, что синтезированные стекла можно эффективно возбуждать выбранными лазерными диодами с  $\lambda^{возб}=520$  и 785 нм.

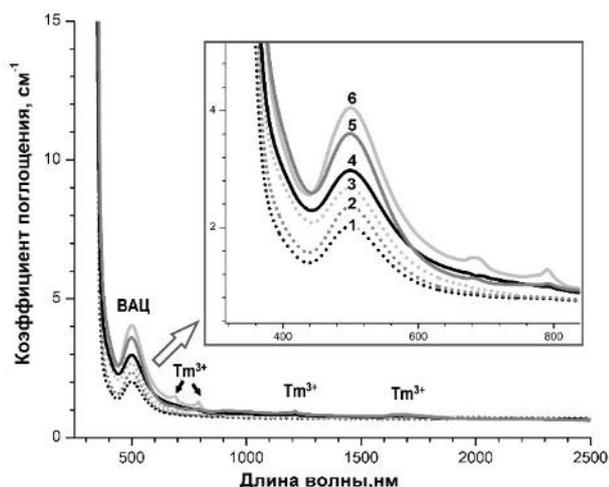


Рис.1. Спектры поглощения стекол  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  с содержанием  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , равным: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,025; 4 — 0,05; 5 — 0,075; 6 — 0,1 мол.%.

При длине волны накачки, равной 520 нм, для нелегированных образцов получена широкополосная люминесценция (рис. 2) в области 900–1600 нм с максимумом на ~1200–1250 нм, которую связывают с наличием в стеклах висмутовых активных центров [2]. При добавлении в матрицу висмутгерманатного стекла оксида тулия дополнительно к этой широкой полосе проявляется полоса с максимумом на 1650 нм, источником которой являются ионы  $\text{Tm}^{3+}$ . Поскольку длина волны накачки 520 нм является нетипичной для  $\text{Tm}^{3+}$ , можно предполагать, что возбуждение ионов тулия происходит за счет переноса на них части энергии, поглощенной висмутовыми активными центрами [3].

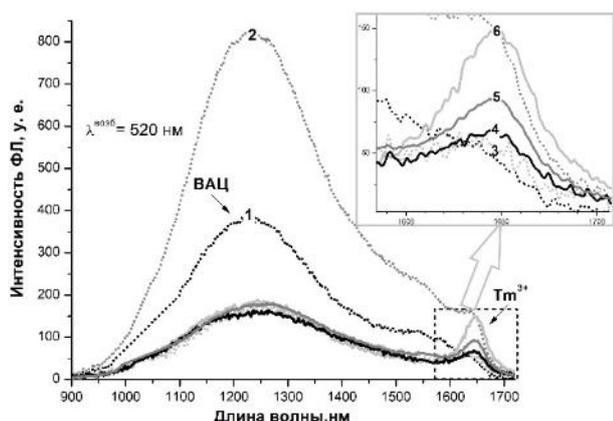


Рис.2. Спектры ФЛ при  $\lambda^{\text{возб}} = 520$  нм стекол  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  с содержанием  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , равным: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,025; 4 — 0,05; 5 — 0,075; 6 — 0,1 мол.%.

Введение оксида тулия в количестве 0,01 мол.% в висмутгерманатную матрицу повышает интенсивность люминесценции ВАЦ в ближней ИК-области, поскольку введение  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  в таком количестве способствует дополнительной передаче энергии от  $\text{Tm}^{3+}$  к ВАЦ. Однако, для стекол с содержанием  $\text{Tm}_2\text{O}_3 \geq 0,025$  мол.% дальнейшее увеличение содержания оксида тулия приводит к увеличению интенсивности полосы

фотолюминесценции (ФЛ) ионов  $\text{Tm}^{3+}$  при одинаковой интенсивности полосы ВАЦ (рис. 2).

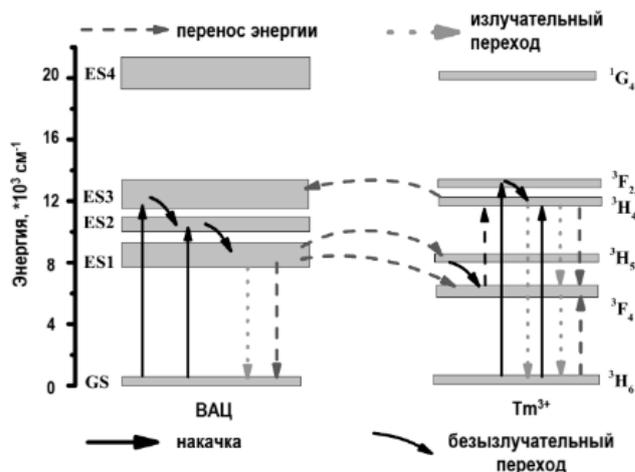


Рис.3. Диаграмма уровней энергии ВАЦ- $\text{Tm}^{3+}$  в висмутгерманатном стекле при  $\lambda^{\text{возб}} = 785$  нм [3].

Длина волны накачки 785 нм типична для ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , что делает её более предпочтительной в случае висмутгерманатных стекол, легированных тулием (рис. 3). Исследование люминесцентных характеристик стекол при  $\lambda^{\text{возб}} = 785$  нм также показало возможность усиления люминесценции ВАЦ и уширения полосы ФЛ вплоть до 1750 нм за счёт проявления интенсивной люминесценции ионов тулия (рис. 4).

Спектр ФЛ исследуемых стекол при  $\lambda^{\text{возб}} = 785$  нм (рис. 4) имеет сложный контур, который состоит из широкой полосы висмутовых активных центров с максимумом на ~1280 нм [2] и полос ионов  $\text{Tm}^{3+}$  с максимумами на ~1450 и 1620 нм [4]. Сравнение спектров ФЛ при  $\lambda^{\text{возб}} = 785$  нм (рис.4) со спектрами ФЛ при  $\lambda^{\text{возб}} = 520$  нм (рис.2) показывает увеличение интенсивности люминесценции ВАЦ при  $\lambda^{\text{возб}} = 785$  нм и смещение максимума полосы ФЛ в длинноволновую область.

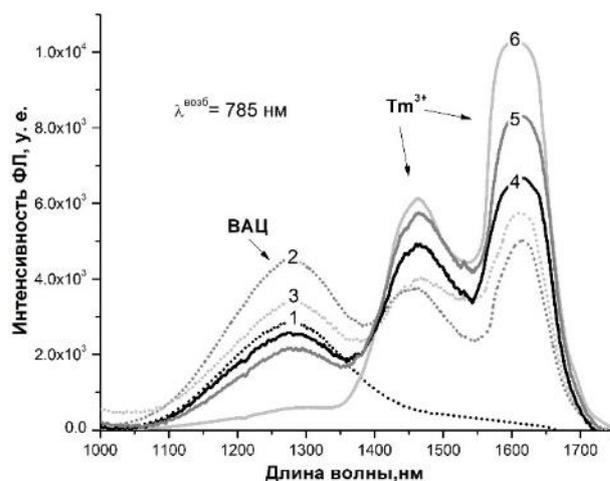


Рис.4. Спектры ФЛ при  $\lambda^{\text{возб}} = 785$  нм стекол  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  с содержанием  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  равным: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,025; 4 — 0,05; 5 — 0,075; 6 — 0,1 мол.%.

Как видно из спектров ФЛ при  $\lambda^{\text{возб}} = 785$  нм (рис. 4), при добавлении оксида тулия в стекла системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  интенсивность люминесценции висмутовых активных центров возрастает при содержании 0,01 мол.%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , но постепенное увеличение содержания ионов  $\text{Tm}^{3+}$  приводит к усилению их собственной люминесценции (аналогично спектрам ФЛ при  $\lambda^{\text{возб}} = 520$  нм). Таким образом, с точки зрения усиления люминесценции ВАЦ при обеих длинах волн накачки (520 и 785 нм), оптимальное содержание  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  в стекле состава  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-90GeO}_2$  равно 0,01 мол.%.

#### Заключение

В ходе проведенного исследования синтезированы легированные оксидом тулия висмутгерманатные стекла и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Получена широкополосная люминесценция в ближней ИК-области в диапазоне 1000–1500 нм, связанная с висмутовыми активными центрами. Введение в состав стекла оксида тулия способствовало усилению собственной люминесценции ВАЦ и уширению полосы люминесценции вплоть до 1750 нм благодаря проявлению люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$ .

*Выполнено при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках проекта FSSM-  
2020-0005.*

#### Список литературы

1. Peng M. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials / Peng M., Dong G., Wondraczek L., Zhang L., Zhang N., Qiu J. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. Is. 11–13. P. 2241–2245.
2. Peng M. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification / Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. // Optics Letters. 2004. V. 29. Is. 17. P. 1998–2000.
3. Li Y. Bidirectional Energy Transfer in Bi-Tm-Codoped Glasses / Li Y., Ma Zh., Sharafudeen K., Dong G., Qiu J. // International Journal of Applied Glass Science. 2014. V. 5. No. 1. P. 26–30.
4. Wen X. Highly  $\text{Tm}^{3+}$  doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0  $\mu\text{m}$  laser / Wen X., Tang G., Yang Q., Chen X., Qian Q., Zhang Q., Yang Zh. // Scientific Reports. 2016. V. 6. No. 20344. P. 1–10.

УДК 621.373.826

Лопухин К.В., Балашов В.В., Козлова С.М., Канаев А.Ю., Ефимов А.А., Файков П.П.

**Исследование свойств керамики LuAG:Cr<sup>4+</sup> в зависимости от исходного сырья**

Лопухин Кирилл Валерьевич – старший научный сотрудник;

Балашов Владимир Владимирович – научный сотрудник;

Козлова Светлана Михайловна – младший научный сотрудник;

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Российская Федерация, 141190, Фрязино Московской обл., пл. Введенского, 1

Канаев Андрей Юрьевич – к.т.н., старший научный сотрудник;

ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.53

Ефимов Андрей Александрович – студент; [andrey.efimov.01@gmail.com](mailto:andrey.efimov.01@gmail.com)

Файков Павел Петрович – к.т.н., доцент кафедры;

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., 9

*Были получены образцы керамики Cr<sup>4+</sup>:LuAG с использованием коммерческого и пересажженного порошков Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Были определены оптимальные условия синтеза пересажженного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, измерены кривые усадки керамики, и исследовано влияние исходного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на оптические свойства керамики.**Ключевые слова: лазерная керамика, лютеций–алюминиевый гранат (LuAG)***Investigation of the properties of LuAG:Cr<sup>4+</sup> ceramics depending on raw materials**Lopukhin K.V.<sup>1</sup>, Balashov V.V.<sup>1</sup>, Kozlova S.M.<sup>1</sup>, Kanaev A.Yu.<sup>2</sup>, Efimov A.A.<sup>3</sup>, Faikov P.P.<sup>3</sup>.<sup>1</sup>Fryazino Branch of the Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Fryazino, Russian Federation<sup>2</sup>P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation<sup>3</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*Samples of Cr<sup>4+</sup>:LuAG ceramics were obtained using commercial and precipitated Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. The optimal conditions for the synthesis of the reprecipitated Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder were determined, the shrinkage curves of the ceramics were measured, and the effect of the initial Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder on the optical properties of the ceramics was studied.**Keywords: laser ceramics, lutetium–aluminium garnet (LuAG)***Введение**

В ходе начавшихся более 30 лет назад исследований о применимости различных кристаллических материалов, легированных ионами переходных металлов, было обнаружено, что иттрий-алюминиевый и галлий-скандий гадолиниевый гранаты, легированные Cr<sup>4+</sup>, могут быть использованы в качестве пассивных затворов для лазеров с модуляцией добротности, чем обусловлено наличие большого числа спектральных исследований подобных систем. Впервые свойства поглотителя из Cr<sup>4+</sup>:YAG были исследованы в 1992 г. [1]. В 1996 г. были опубликованы работы, в которых исследованы некоторые лазерные характеристики Cr<sup>4+</sup>:LuAG [2,3], представляющего интерес в качестве аналога Cr<sup>4+</sup>:YAG. Согласно результатам исследований [3], соотношение  $\sigma_{gsa}/\sigma_{esa}$  составляет 7,2 для Cr<sup>4+</sup>:YAG и 24,9 для Cr<sup>4+</sup>:LuAG. Также сообщается, что у Cr<sup>4+</sup>:LuAG практически отсутствует снижение пропускания в течение импульса лазера накачки, тогда как у Cr<sup>4+</sup>:YAG оно снижается до 90%. В приведённых выше работах в качестве образцов материалов были использованы монокристаллы, выращенные по методу Чохральского. По сравнению с керамическими материалами монокристаллы имеют более низкий концентрационный предел некоторых вводимых добавок. Керамика на основе Cr<sup>4+</sup>:YAG была изготовлена в 1995 г. [4], публикации по керамическим насыщаемым поглотителям Cr<sup>4+</sup>:LuAG нашим коллективом не найдены. Таким образом, целью настоящей работы является получение

прозрачной керамики Cr<sup>4+</sup>:LuAG и исследование влияния исходного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на её свойства.

**Экспериментальная часть**

Образцы исследуемой керамики Cr<sup>4+</sup>:LuAG были получены с помощью твердофазового синтеза при спекании в вакууме. Введение в керамику Cr<sup>4+</sup> требует компенсации заряда, в качестве компенсаторов выступают добавки CaO и MgO, которые являются компенсаторами заряда, то есть обеспечивают переход Cr<sup>3+</sup> в Cr<sup>4+</sup>, а также являются спекающими добавками. Уровень легирования Cr и концентрации спекающих добавок были выбраны равными 0,1% ат. (Cr), 0,05% мол. (CaO), и 0,05% мол. (MgO). Коммерчески доступные Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛюО-Л), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (АКР-50, Sumitomo chemical), Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> высокой чистоты были использованы в качестве исходных материалов. Коммерческий порошок Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был пересаждён с помощью смеси NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>OH после его растворения в азотной кислоте. Исходные порошки были смешаны в стехиометрических соотношениях. Затем произведён помол на планетарной мельнице в течение 15 часов с использованием шаров из высокочистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром 5 мм в среде изопропилового спирта. Далее после сушки, отделения от шаров и протирки порошков через сито с ячейками 63 мкм из них были изготовлены компакты диаметром 10 мм при помощи последовательных одноосного прессования в пресс-форме из нержавеющей стали при 100 МПа и холодного изостатического прессования при 250

МПа. Удаление летучих веществ произведено с помощью пятичасового прокаливания на воздухе при 1000 °С. После компакты были подвергнуты спеканию в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями в течение 8 часов, вакуум поддерживался на уровне  $5 \cdot 10^{-4}$  Па. Чтобы удалить кислородные вакансии, образовавшиеся в процессе спекания, полученные образцы отжигались 10 часов на воздухе при 1000-1400 °С. Отжиг также обеспечивает переход  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cr}^{4+}$ . По этой схеме были изготовлены образцы  $\text{Cr}^{4+}:\text{LuAG}$  как с использованием переосаждённого так и коммерческого  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , для изучения влияния исходного порошка на характеристики конечного образца.

ТГА и ДТГА анализы были проведены на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600. Измерения кривых усадки производилось на dilatometре NETZSCH DIL 402С. Измерения удельной поверхности проводились на анализаторе удельной поверхности Micromeritics ASAP 2020.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты проведённого перед прокаливанием термогравиметрического анализа.

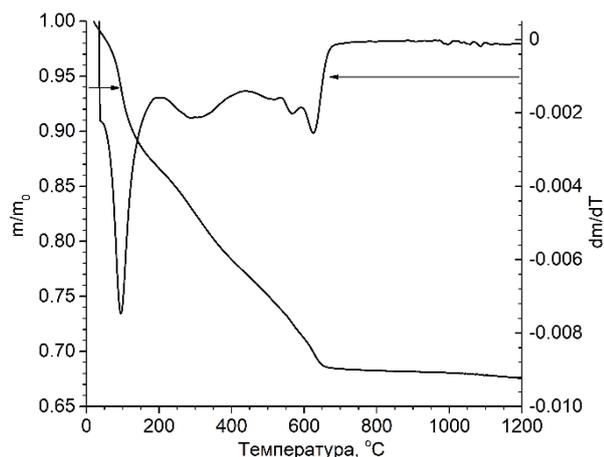


Рис.1. Измеренные кривые ТГА/ДТГА.

Пик на кривой ДТГА при температуре около 100 °С отвечает удалению физически связанной воды из порошка, оставшиеся пики соответствуют различным стадиям термического разложения прекурсора общего состава, предположительно,  $\text{Lu}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс заканчивается при температуре около 700 °С, что и является минимальной температурой синтеза. Размер частиц порошка, прокалённого при температурах около минимально допустимой, получается слишком маленьким, а также существует опасность неполного прохождения синтеза. Исходя из этого, нами была проведена серия синтезов в диапазоне температур 800-1100 °С с шагом 100 °С и пятичасовой выдержкой для определения оптимальной температуры синтеза. С учётом предыдущего опыта было решено не проводить прокаливание при температурах выше 1100 °С, так как в результате такого синтеза получается порошок со слишком большими

частицами. Поскольку оптимальному для оптической керамики размеру частиц исходного порошка соответствует диапазон значений его удельной поверхности 7-15  $\text{m}^2/\text{g}$  и исходя из вышеупомянутых данных измерений удельной поверхности, для получения образцов керамики был использован порошок, синтезированный при 1100 °С в течение 5 часов для получения удельной поверхности порошка 10,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Перед проведением спекания были получены dilatометрические кривые образцов, изготовленных с использованием коммерческого и переосаждённого порошков  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , представленная на рис. 2. В случае как коммерческого, так и переосаждённого порошка наблюдается первый пик усадки при температуре около 1230 °С. Его существование обусловлено, скорее всего, образованием моноклинной и перовскитной фаз, что объясняет одинаковую температуру пика для обоих образцов. От гранулометрических характеристик порошка зависит температура основного пика усадки, который у переосаждённого порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  находится на температуре около 1550 °С, а коммерческого – на температуре более 1600 °С. Это означает, что изготовление керамики из переосаждённого порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  является предпочтительным, поскольку требует более низкую температуру спекания. Другим положительным эффектом более низкой температуры спекания является меньший размер зерна готовой керамики, что, как правило, благоприятно сказывается на оптических и механических свойствах полученных образцов.

На рис. 3 представлен внешний вид полученных из коммерческого порошка образцов керамики  $\text{Cr}:\text{LuAG}$ . Без измерений спектров пропускания видно, что данные образцы непрозрачны. Рис. 4 демонстрирует внешний вид образцов керамики, изготовленных из переосаждённого порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Керамика, изготовленная из переосаждённого порошка, имеет пропускание близкое к теоретическому. В дальнейшем планируется подбор оптимальной температуры спекания, исследования структуры образцов керамики, а также генерационные испытания.

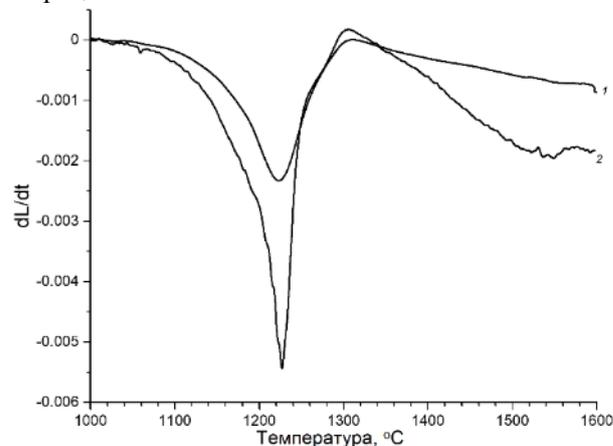


Рис.2. Дифференциальная кривая усадки образцов, изготовленных с использованием

коммерческого (линия 1) и пересажённого (линия 2) порошков  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

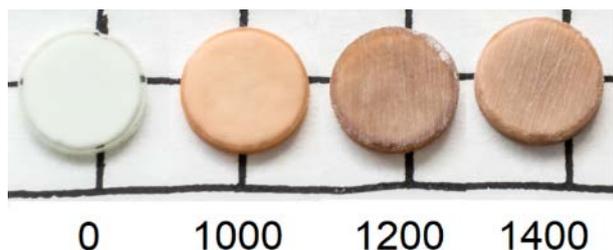


Рис.3. Внешний вид образцов из пересажённого порошка. Температуры отжига образцов слева направо: неотожжённые,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$ . Время отжига 10 часов.

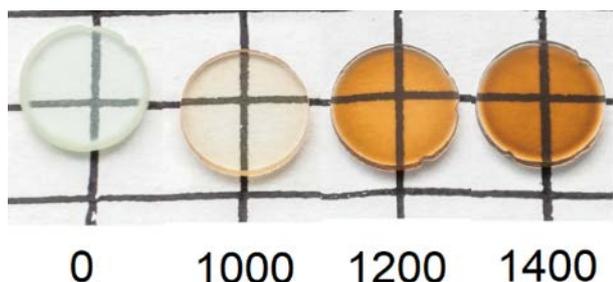


Рис.4. Внешний вид образцов из коммерческого порошка. Температуры отжига образцов слева направо: неотожжённые,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$ . Время отжига 10 часов.

#### Заключение

Были получены образцы керамических насыщающихся поглотителей  $\text{Cr}^{4+}:\text{LuAG}$  с

использованием коммерческого и пересажённого порошков  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Были определены оптимальные условия синтеза пересажённого порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , измерены кривые усадки керамики, и исследовано влияние исходного порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  на оптические свойства керамики. Было выяснено, что коммерческий порошок  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  малопригоден для изготовления образцов керамики  $\text{Cr}:\text{LuAG}$  с использованием  $\text{CaO}/\text{MgO}$  в качестве спекающих добавок, которые необходимы как компенсаторы заряда для  $\text{Cr}^{4+}$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 075-01110-23-01

#### Список литературы

1. Eilers H. Saturation of  $1.064 \mu\text{m}$  absorption in  $\text{Cr,Ca:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals / H. Eilers, K.R. Hoffman, W.M. Dennis, S.M. Jacobsen, W.M. Yen // Applied Physics Letters. 1992. Vol. 61, № 25. P 2958–2960.
2. Moncorgé R.. Saturable and excited state absorption measurements in  $\text{Cr}^{4+}:\text{LuAG}$  single crystals / R. Moneorgé, H. Manaа, F. Deghoul, Y. Guyot, Y. Kalisky, S.A. Pollack, E.V. Zharikov, M. Kokta // Optics Communications. 1996. Vol. 132, № 3–4. P. 279–284.
3. Kalisky Y.  $\text{Cr}^{4+}$  doped garnets: their properties as non-linear absorbers / Y. Kalisky, A. Ben-Amar Baranga, Y. Shimony, Z. Burshtein, S.A. Pollack, M.R. Kokta // Optical Materials. 1996. Vol. 6, № 4. P. 275–280.
4. Ikesue A., Yoshida K., Kamata K. Transparent  $\text{Cr}^{4+}$ -Doped YAG Ceramics for Tunable Lasers // Journal of the American Ceramic Society. 1996. Vol. 79, № 2. P. 507–509.

УДК 54.057:543.442.2/.426

Малафеев Е.А., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.

**Синтез и люминесцентные свойства германоэвлитина**

Малафеев Егор Александрович – студент; egor-malafeev@mail.ru

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры ХТК.

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

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

*Кристаллическую фазу  $Bi_4Ge_3O_{12}$  со структурой эвлитина синтезировали из шихты стехиометрического и нестехиометрического составов методом кристаллизации стекол. Формирование фазы германоэвлитина подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции. В статье проанализированы спектры фотолюминесценции полученных кристаллов при возбуждении ультрафиолетом.*

*Ключевые слова: оксид висмута, оксид германия, элементарный висмут, германоэвлитин, люминесценция*

**Synthesis and luminescent properties of germanoeulityte**

Malafeev E.A., Serkina K.S., Stepanova I.V., Runina K.I.

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

*We synthesized  $Bi_4Ge_3O_{12}$  crystal phase with eulityte structure from a mixture of stoichiometric and non-stoichiometric compositions by glass crystallization. The formation of the germanoeulityte phase was confirmed by powder x-ray diffraction. The article discusses the photoluminescence spectra of the obtained crystals under ultraviolet excitation.*

*Key words: bismuth oxide, germanium oxide, elemental bismuth, germanoeulityte, luminescence*

**Введение**

Среди кристаллических соединений бинарной системы  $Bi_2O_3$ - $GeO_2$  особое внимание привлекает германоэвлитин BGO ( $Bi_4Ge_3O_{12}$ ) благодаря своим электрооптическим, электромеханическим и сцинтилляционным свойствам [1, 2]. Кристаллы германоэвлитина обладают высокой радиационной стойкостью и интенсивной люминесценцией с малым временем затухания при комнатной температуре. Для применения кристаллов BGO в физике элементарных частиц и медицине требуются крупные кристаллы высокого качества. Альтернативой монокристаллам может быть стеклокерамика, полученная контролируемой кристаллизацией стекла, что значительно упростит технологию и снизит стоимость производства.

**Экспериментальная часть**

Был проведен синтез висмутгерманатных стекол из нестехиометрической шихты, состав синтезированных стекол можно описать общей формулой:  $40[(1-x)Bi_2O_3-2xBi]-60GeO_2$ , где  $x=0; 0,1; 0,2$  моль. Исходную смесь порошков оксида висмута, оксида германия и элементарного висмута (ос.ч.) смешивали и спекали при  $730^\circ C$  в течение 3 часов. Стекла изготавливали плавлением полученной шихты в корундовых тиглях при  $1100^\circ C$  на воздухе в течение 30 минут и последующим отливом в металлическую форму. Затем получившиеся пластины толщиной ~1 мм подвергали термической обработке при  $730^\circ C$  в течение 1–3 часов для создания кристаллической фазы  $Bi_4Ge_3O_{12}$  со структурой эвлитина.

Для идентификации фаз использовали рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Inel Equinox-2000. Рентгенограммы снимали со скоростью 1 градус/мин при вращении образца в собственной плоскости. Съемку проводили в интервале углов  $2\Theta=20-80^\circ$ , используя излучение  $CuK\alpha$  с длиной волны  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ . Первичное индицирование проводили с использованием программы MATCH! Обработку экспериментальных данных и интерпретацию фазового состава исследуемых образцов производили с помощью электронного каталога PCPDFWIN (база JCPDS-ICDD).

Спектры люминесценции регистрировали при ультрафиолетовом (УФ) возбуждении (250 нм) при температуре 300 К с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 в диапазоне длин волн 350–700 нм.

На рисунках 1–3 представлены дифрактограммы стекол до и после термической обработки. Исходные образцы стекол являются рентгеноаморфными, но последующая термообработка стекол при  $730^\circ C$  привела к образованию кристаллических фаз. Индицирование дифрактограмм термообработанных стекол в соответствии с карточкой JCPDS № 34–0416 для кубического  $Bi_4Ge_3O_{12}$  показало, что образцы содержат типичную структуру германоэвлитина с пространственной группой  $I43d$ , с параметром ячейки, близким к «карточному»  $10,51 \text{ \AA}$  (табл. 1). Дифракционные максимумы, принадлежащие другим фазам, на дифрактограммах отсутствуют.

Таблица 1. Параметры ячейки фазы  $Bi_4Ge_3O_{12}$  в закристаллизованных стеклах.

| Время термообработки, ч | Параметр ячейки, $\text{\AA}$ ( $\pm 0,01$ ) |                                |                                |
|-------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|
|                         | $40Bi_2O_3-60GeO_2$                          | $40[0,9Bi_2O_3-0,2Bi]-60GeO_2$ | $40[0,8Bi_2O_3-0,4Bi]-60GeO_2$ |
| 1                       | 10,53  | 10,53                          | 10,53                          |
| 2                       | 10,51  | 10,52                          | 10,52                          |
| 3                       | 10,51  | 10,51                          | 10,52                          |

Спектры фотолюминесценции закристаллизованных стекол (рис.4) при УФ-возбуждении демонстрируют характерное для кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  излучение в диапазоне 350–700 нм с максимумом около 480 нм [4]. Энергетические уровни электронов, участвующие в возбуждении катионов  $\text{Bi}^{3+}$ , представляют собой основное состояние ( $^1\text{S}_0$ ) и четыре возбужденных состояния ( $^3\text{P}_{0,1,2}$ ,  $^1\text{P}_1$ ). Уровень  $^3\text{P}_1$  перекрывается с уровнем  $^1\text{P}_1$  за счет спин-орбитальной связи, что приводит к излучательному переходу  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  [5].

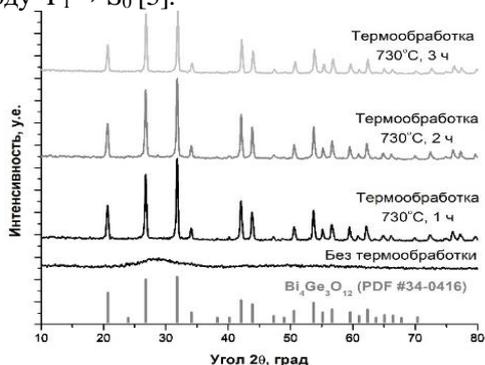


Рис. 1. РФА образцов состава  $40\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{GeO}_2$  до и после термообработки.

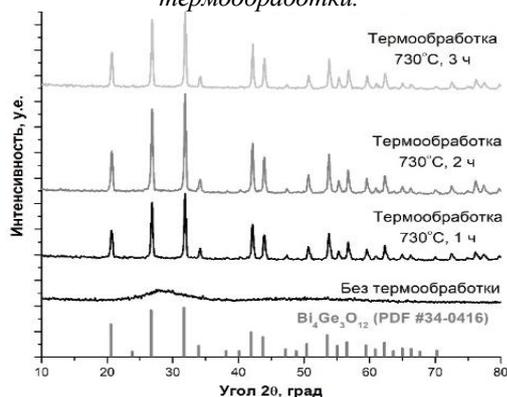


Рис. 2. РФА образцов состава  $40[0,9\text{Bi}_2\text{O}_3-0,2\text{Bi}]-60\text{GeO}_2$  до и после термообработки.

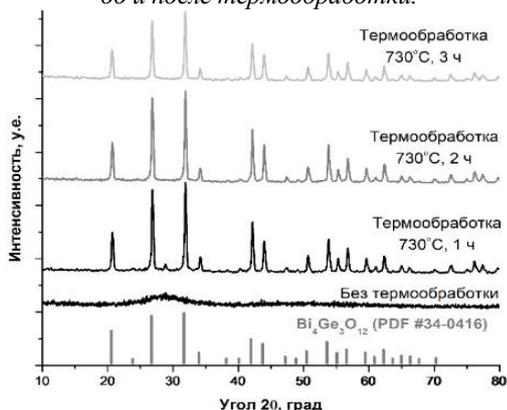


Рис. 3. РФА образцов состава  $40[0,8\text{Bi}_2\text{O}_3-0,4\text{Bi}]-60\text{GeO}_2$  до и после термообработки.

Наилучшее соответствие экспериментально полученного и приведенного в карточке JCPDS № 34–0416 значения параметра ячейки фазы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  для всех составов стекол было достигнуто после 2 часов термической обработки, что, вероятно, связано с повышением степени кристалличности образцов. Разница в параметрах ячейки для разных составов при одинаковом времени термообработки укладывается в пределы погрешности измерения.

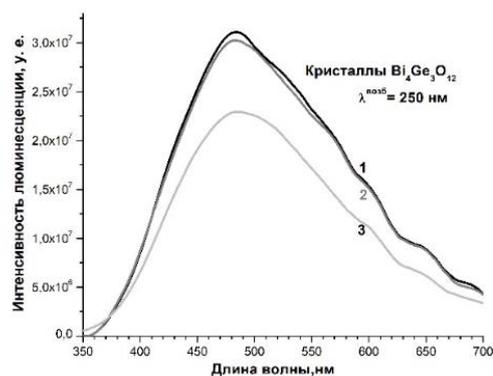


Рис. 4. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}=250$  нм) термообработанных в течение 2 ч стекол  $40[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-60\text{GeO}_2$ , где  $x$ : 1 - 0; 2 - 0,1; 3 - 0,2.

Интенсивность люминесценции уменьшается с увеличением концентрации элементарного висмута в исходной шихте. Вероятно, избыток висмута способствует образованию структурных дефектов в кристаллах, что может снижать эффективность возбуждения и люминесценции ионов  $\text{Bi}^{3+}$  [6]. Наличие интенсивной люминесценции полученной фазы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  при коротковолновом возбуждении позволяет предполагать, что синтезированные поликристаллы потенциально пригодны в качестве сцинтилляционных материалов.

#### Заключение

В данной работе были синтезированы висмутгерманатные стекла из нестехиометрической шихты. Последующей термообработкой стекол при  $t = 730$  °C и  $\tau = 1-3$  ч получены кристаллы кубического  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , без присутствия побочных фаз. Увеличение времени термообработки приводит к уменьшению параметра ячейки полученных кристаллов германозелитина. Люминесцентные исследования при возбуждении жестким УФ-излучением показали потенциальную возможность использования полученных кристаллов в качестве сцинтилляторов.

Выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2020-0005.

#### Список литературы

1. Weber M. J., Monchamp R. R. Luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : Spectral and decay properties // Journal of Applied Physics. 1973. V. 44. P. 5495–5499.
2. De Jesus F. A. A., Da Silva R. S., Macedo Z. S. Synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ceramic scintillators by the polymeric precursor method // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 100. P. 537–541.
3. Cho J. H., Kim S. J., Yang Y. S. Structural change in  $\text{Bi}_4(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_3\text{O}_{12}$  glasses during crystallization // Solid State Communications. 2001. V. 119. P. 465–470.
4. Polosan S. BGO glasses: Structural and optical characterization / Polosan S., Apostol E., Secu M., Aldica G. // Physica Status Solidi (C). 2005. V. 2. P. 93–96.
5. Oviedo M. J. Photoluminescence of Bismuth Germanate Phosphors with a Silica-shell Structure / Oviedo M. J., Han J. K., Contreras O., Macedo Z. S., Hirata G. A., McKittrick J. // Physics Procedia. 2012. V. 29. P. 91–96.
6. Polosan S. Dynamics of energy absorption versus crystallization in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) amorphous materials // Materials Research Bulletin. 2010. V. 45. P. 1492–1495.

УДК 544.227

Медведев А.С., Власенко В.А., Перваков К.С.

**Исследование условий синтеза и роста топологически нетривиального материала  $SrSn_2As_2$** 

Медведев Алексей Сергеевич – студент кафедры химии и технологии кристаллов, научный сотрудник центра «Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов» им. В.Л. Гинзбурга  
med\_aleksei2001@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Власенко Владимир Александрович – к.ф.-м.н, научный сотрудник центра «Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов» им. В.Л. Гинзбурга

Перваков Кирилл Сергеевич – научный сотрудник центра «Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов» им. В.Л. Гинзбурга

Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН,  
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр-т., дом 53

*В статье рассмотрены условия синтеза фазы и роста монокристаллов соединения  $SrSn_2As_2$ . Подтверждены фазовый и элементный состав полученных образцов.*

*Ключевые слова: топологические изоляторы,  $SrSn_2As_2$ , механоактивация, рост кристаллов.*

**Study of the conditions for phase synthesis and single crystal growth of the topologically non-trivial materials  $SrSn_2As_2$** 

Medvedev A.S.<sup>1,2</sup>, Vlasenko V.A.<sup>2</sup>, Pervakov K.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation,

<sup>2</sup>Ginzburg Center for High-Temperature Superconductivity and Quantum Materials, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences (LPI RAS), Moscow, Russian Federation

*The article considers the conditions for phase synthesis and single crystal growth of the  $SrSn_2As_2$  compound. The phase homogeneity and elemental composition of the obtained samples were confirmed.*

*Key words: topological insulators,  $SrSn_2As_2$ , mechanical activation, crystal growth.*

**Введение**

Бурное развитие экспериментальной базы в конце двадцатого века привело к пересмотру физических свойств уже известных материалов. Следствием этого стало открытие новых квантовых материалов, одним из примеров которых можно считать топологические изоляторы. Их особенностью является наличие определенного квантового состояния Холла, в котором основная масса образца является изолирующей, а электрический ток проходит по краю. [1]

Впервые топологические изоляторы (ТИ) были предсказаны в 1985 году, а в 2007 была исследована система  $HgTe$ , являющаяся первыми двумерным топологическим изолятором [2]. Следовательно, данная область науки является достаточно молодой и для построения более точных математических моделей, необходим синтез и изучение большого количества материалов-кандидатов в топологические изоляторы. Топологические материалы с экзотическими квантовыми свойствами являются перспективными кандидатами для квантовой спиновой электроники.

Большое количество материалов, имеющих свойства топологических изоляторов, и/или компонентов, из которых они синтезируются, реагируют с газами, входящими в состав воздуха. Применение перчаточного бокса с инертной атмосферой позволило синтезировать ранее не изученные соединения. Разработка методик синтеза и роста монокристаллов топологических изоляторов

занимает важную роль в изучении и подтверждении их электрофизических свойств.

Наиболее перспективными сферами использования топологических изоляторов являются устройства спинтроники и бездиссипативные транзисторы для квантовых компьютеров на основе квантового эффекта Холла и квантового аномального эффекта Холла.

Одним из возможных топологических материалов является  $SrSn_2As_2$ , который был предсказан в работе [3] и синтезирован в работе [4], но разработка методик синтеза фазы и монокристаллов данного соединения все еще остается актуальной.

**Экспериментальная часть**

Целевую фазу  $SrSn_2As_2$  получали методом механохимии в мельнице CryoMill. Исходные реагенты в виде металлической дроби  $Sr$  (99,99%),  $Sn$  (99,999%) и  $As$  (99,999%) загружали в размольную чашу в аргоновом боксе. После чего размольную чашу герметично закрывали, выносили из бокса и помещали в держатель криомельницы. Размол порошка производили в режиме: 5 циклов по 5 минут, перерыв между циклами 3 минуты, с частотой 30 Гц при температуре кипения жидкого азота. По завершении процесса размола чашу отогревали с целью удаления с ее поверхности конденсата и вносили в аргоновый перчаточный бокс, где полученный порошок извлекали из чаши и прессовали в таблетки диаметром 14 мм. Полученные таблетки загружали в кварцевую ампулу и запаивали при остаточном давлении аргона 0,2 бар. После чего

ампулу отжигали в муфельной печи в течении недели при температуре 600 °С. Ампулу вскрывали на воздухе (соединение  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  стабильно на воздухе). Отожжённые таблетки внесли в бокс и загружали в размольную чашу и размалывали в режиме: 3 цикла по 5 минут с перерывом 3 минуты и частотой 30 Гц при температуре жидкого азота. Для подтверждения фазового состава полученного порошка был проведен рентгенофазовый анализ (рис.1). Как видно из дифрактограммы полученные рефлексы полностью совпадают с рефлексами, указанными в карточке COD № 1008735.

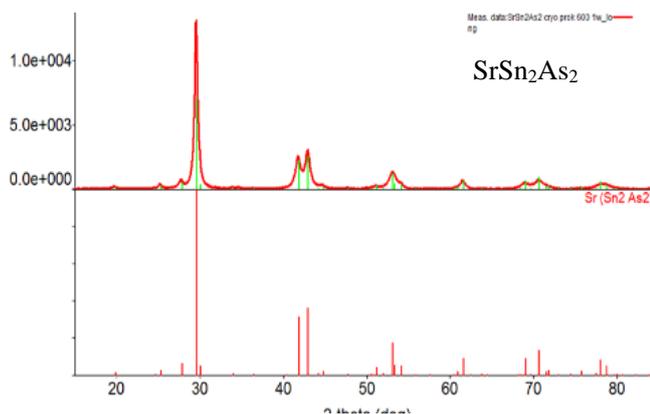


Рис. 1. Дифрактограмма полученного порошка  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$ .

Исходя из литературных, был сделан вывод, что соединение  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  плавится incongruently. В данном случае подходящим методом роста является раствор-расплавный метод, в котором в качестве растворителей используются легкоплавкие соли щелочных и щелочноземельных металлов, вещества, не вступающие в реакцию с целевым соединением и понижающие температуру кристаллизации смеси (например, Sn, In), а также соединения, элементы которых входят в состав выращиваемого монокристалла. Последний вариант сводит количество примесей в конечном продукте к минимуму.

В данной работе проводили рост монокристаллов с использованием SnAs в качестве растворителя. Однофазный порошок  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  загружали в размольную чашу в аргоновом боксе вместе с твердым растворителем и размалывали данную смесь при температуре кипения жидкого азота с частотой 30 Гц в течение 3 циклов по 5 минут с перерывом 3 минуты. В качестве флюса использовали SnAs в мольном соотношении  $\text{SrSn}_2\text{As}_2 : \text{SnAs} = 1 : 2$ . Смесь из размольной чаши извлекали в аргоновом боксе и загружали в кварцевую ампулу, которую откачивали до остаточного давления 0,2 бар и запаивали. Ампулу помещали в муфельную печь и проводили рост согласно программе: нагрев со скоростью 200 °С/час до 850 °С, выдержка в течении 24 часов и охлаждение ампулы со скоростью 4 °С/час до 550 °С, затем выдерживали при данной температуре 24 часа и остужали до комнатной со скоростью 100 °С/час. Общее время роста составило 5,5 суток.

После тщательной очистки от флюса были

обнаружены кристаллы (рис.3) с плоской поверхностью и средним размером 4-5 мм.

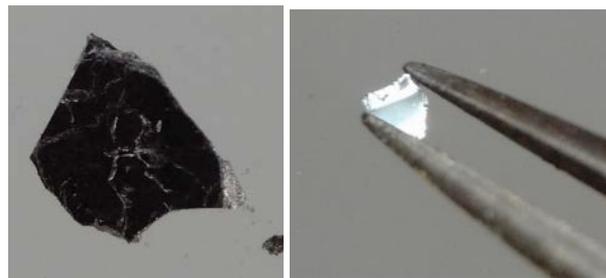


Рис. 2. Монокристаллы, выращенные из раствора  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  в SnAs

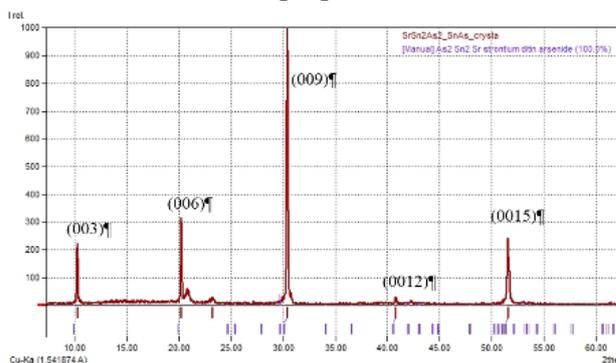


Рис. 3. Дифрактограмма монокристалла  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$

Элементный анализ поверхности монокристаллов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Анализ проводили в пяти точках, как показано на рис. 4 и усредняли полученные значения (табл. 1).

Таблица 1. Результаты элементного анализа монокристалла (масс. %)

| Спектр   | O     | As    | Sr    | Sn    |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| Спектр 1 | —     | 29,60 | 17,27 | 53,13 |
| Спектр 2 | —     | 29,48 | 17,51 | 53,01 |
| Спектр 3 | 11,89 | 25,44 | 14,87 | 47,80 |
| Спектр 4 | —     | 29,32 | 17,39 | 53,29 |
| Спектр 5 | 5,28  | 27,56 | 16,13 | 51,03 |

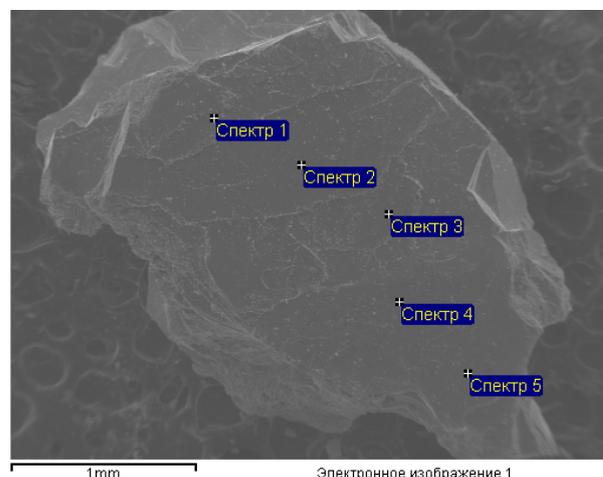


Рис. 4. СЭМ-изображение с отметками точек элементного анализа

Из представленных в таблице данных видно, что в точках 3 и 5 присутствует существенное количество кислорода, что можно объяснить наличием загрязнения (пылинки) в области проведения анализа. Для расчета среднего значения массовых долей Sr, Sn и As возьмем точки 1, 2 и 4:  $\omega_{\text{ср.}}(\text{Sr}) = 17,39\%$ ;  $\omega_{\text{ср.}}(\text{Sn}) = 53,14\%$ ;  $\omega_{\text{ср.}}(\text{As}) = 29,47\%$ . Мольное соотношение элементов составляет Sr : Sn : As = 0,954(6) : 2,154(6) : 1,891(7), что, с учетом неровностей и загрязнений на поверхности, можно считать соответствующим составу целевого соединения.

#### Заключение

Подобранные в работе условия синтеза можно использовать для получения однофазного материала  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$ . Раствор-расплавным методом роста были получены качественные кристаллы размером до 5 мм, элементный анализ которых показал стехиометрическое соотношение элементов, входящих в состав соединения. Данные методики синтеза и роста монокристаллов состава  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  можно использовать для получения образцов

топологически нетривиального соединения и дальнейшего его исследования.

*Выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-52-12043, с использованием оборудования ЦКП ФИАН.*

#### Список литературы

1. Yan B., Felser C. Topological Materials: Weyl Semimetals // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2017. P. 261-290.
2. Qi X.-L., Zhang S.-C. Topological insulators and superconductors // Reviews of modern physics. 2011. V. 83. P. 1057-1110.
3. Rong L.-Y. Electronic structure of  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  near the topological critical point / L.-Y. Rong, J.-Z. Ma, S.-M. Nie, Z.-P. Lin, Z.-L. Li, B.-B. Fu, L.-Y. Kong, X.-Z. Zhang, Y.-B. Huang, H.-M. Weng, T. Qian, H. Ding & R.-Z. Tai // Scientific reports. 2017. P. 1-6
4. Gibson Q. D. Three-dimensional Dirac semimetals: Design principles and predictions of new materials / Q. D. Gibson, L. M. Schoop, L. Muechler, L. S. Xie, M. Hirschberger, N. P. Ong, R. Car, and R. J. Cava // Physical Review. 2015. V 91. P. 1-11

УДК 543.87:05

Обрубов А.С., Чистяков И.С., Серкина К.С., Степанова И.В.

**Синтез кристаллической фазы германосилленита из шихты нестехиометрического состава**

Обрубов Андрей Сергеевич – студент; andrey14052000@yandex.ru

Чистяков Илья Сергеевич – студент; 180635@muctr.ru

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

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

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

*В статье рассмотрен процесс получения германосилленита методом гетерофазного синтеза. Проведены эксперименты при температуре 730°C с использованием нестехиометрической шихты, где элементарный висмут введен в состав вместо части оксида висмута. По данным рентгенофазового анализа был определен оптимальный состав шихты, позволяющий получить однофазный  $Bi_{12}GeO_{20}$ .*

*Ключевые слова: германосилленит, гетерофазный синтез, нестехиометрическая шихта*

**Synthesis of germanosillenite crystalline phase from non-stoichiometric batch composition**

Obrubov A.S., Chistyakov I.S., Serkina K.S., Stepanova I.V.

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

*The article considers the process of germanosillenite preparation by the heterophase synthesis method. Experiments were carried out at a temperature of 730°C using a non-stoichiometric mixture, where elemental bismuth was introduced into the composition instead of a part of bismuth oxide. According to X-ray phase analysis, the optimal charge composition was determined, which makes it possible to prepare single-phase  $Bi_{12}GeO_{20}$ .*

*Keywords: germanosillenite, heterophase synthesis, non-stoichiometric charge*

**Введение**

Система Bi – Ge – O представляет собой перспективную и активно исследуемую систему, в которой существует множество кристаллических фаз с уникальными свойствами. Одной из практически значимых фаз в этой системе является фаза  $Bi_{12}GeO_{20}$  со структурой силленита [1].  $Bi_{12}GeO_{20}$  обладает высокими электрооптическими коэффициентами, а также проявляет сильные пьезоэлектрические, электрооптические и акустооптические эффекты. Кристаллы  $Bi_{12}GeO_{20}$  нашли широкое применение в области устройств на поверхностных акустических волнах, в качестве фотопроводников, модуляторов света, устройств голографических изображений и систем адаптивной коррекции ультракоротких лазерных импульсов. Исследование системы Bi-Ge-O и фазы  $Bi_{12}GeO_{20}$  имеют важное значение для разработки новых материалов в различных областях науки и техники и улучшения их свойств.

Известны различные способы получения фазы германосилленита, например охлаждением расплава [2] или спеканием керамики [3]. Эти методы используют довольно высокие температуры синтеза или дополнительные химические соединения в процессе подготовки шихты. В работах [4, 5] использовали метод спекания нестехиометрической шихты для синтеза  $Bi_{12}GeO_{20}$ . Проведены спекания смеси исходных компонентов Bi,  $Bi_2O_3$  и  $GeO_2$  при различных температурах (730°C и 770°C) и различных составах шихт. Наилучший результат составил 85,3 масс. % выхода фазы  $Bi_{12}GeO_{20}$  при температуре 730°C из шихты с небольшим избытком висмута.

**Экспериментальная часть**

Настоящая статья во многом основана на идеях работ [4] и [5] и продолжает их развитие. В качестве исходных компонентов использовали оксид германия (IV) ( $\alpha$ -модификация), оксид висмута (III) ( $\alpha$ -модификация) и элементарный висмут. Общая формула состава шихты  $86[(1-x)Bi_2O_3-2xBi] - 14GeO_2$  соответствует составу силленита, в котором часть оксида замещена на элементарный висмут. Были подготовлены две серии из семи навесок с мольным содержанием висмута  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ . Исходные компоненты взвешивались на весах CCS Services A-160A с точностью  $\pm 0,0001$  и затем помещали в корундовый тигель. Компоненты располагали в следующем порядке: на дно засыпали  $GeO_2$ , затем измельченный Bi, а затем  $Bi_2O_3$ . Такая тактика была выбрана для предотвращения взаимодействия расплавленного элементарного висмута с дном и стенками тигля, а также для уменьшения степени окисления расплавленного Bi кислородом воздуха. Весь объем тигля был заполнен шихтой.

Выбранная температура синтеза составила 730°C. При этой температуре  $Bi_2O_3$  претерпевает фазовый переход из  $\alpha$ - в  $\delta$ -модификацию, а также происходит окончательное окисление Bi, что повышает эффективность взаимодействия компонентов в системе. Тигли с навесками помещали в муфельную печь ПМ-12 и спекали в течении 48 часов при температуре 730°C с промежуточным перетирированием в ступке для перемешивания компонентов в объеме навески каждые 6 часов и проведением рентгенофазового анализа (РФА) каждые 24 часа. Фазовый анализ проводился на дифрактометре Inel

Equinox-2000 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,540560 \text{ \AA}$ ) методом Дебая-Шеррера в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  шаг съёмки 0,030. Фазовый выход определялся методом Ритвельда, обработку и анализ дифрактограмм вели в программе «Match!». Результаты синтеза и анализа кристаллических фаз обобщены в таблице 1.

Первую серию образцов синтезировали в закрытых крышками тиглях, для сохранения нестехиометрии шихты. В полученных таким способом образцах, помимо искомой фазы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , обнаружилось большое количество оксида висмута кубической модификации ( $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ). Как показано в [6], процессы полиморфных превращений оксида висмута сопровождаются потерей и поглощением кислорода. В процессе нагревания  $\alpha$ -модификация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , характеризующаяся полной занятостью позиций кислородной подрешетки, постепенно теряет кислород, что приводит к формированию фазы  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (с вакансиями в кислородной подрешетке). При охлаждении фаза  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  поглощает выделившийся в объеме тигля кислород и переходит в  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Известно, что и силленит  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  представляет собой стабилизированный в кубической фазе  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , только в этом случае дополнительный кислород поступает за счет введения в структуру оксида германия с тетраэдрической координацией. По истечении 48 часов синтеза, все образцы показали значительное содержание искомой фазы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , тем не менее, во всех образцах обнаруживались примесные фазы. Можно сделать вывод, что недостаток кислорода в атмосфере синтеза отрицательно сказывается на возможности получения

фазы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в пределах выбранной в работе температуры и времени синтеза.

В серии, синтезированной в открытых тиглях, спустя 24 часа синтеза количество искомой фазы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  существенно не отличалось от серии в закрытых тиглях. Однако изменился фазовый состав продукта – в некоторых образцах сформировалась фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\delta$ -модификация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  вполне может формироваться в условиях избытка висмута, как было показано в [7]. Фаза  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  при охлаждении должна была трансформироваться в  $\alpha$ - или  $\beta$ -модификацию [6], в зависимости от содержания кислорода в атмосфере, однако, этого не произошло. Вероятно, существование  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в продуктах синтеза связано с влиянием других компонентов ( $\text{GeO}_2$  или  $\text{Bi}$ ) на процессы структурных трансформаций.

По истечении 48 часов синтеза открытых тиглях 100% фазовый выход  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  наблюдался только в образцах с  $x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,5$ . Это может свидетельствовать о том, что в синтезе германосилленита основную роль играет количество дополнительного кислорода (атмосфера синтеза, введение кислородсодержащих компонентов). На данном этапе исследований не выявлено прямой существенной зависимости между составом шихты и фазовым выходом  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в выбранных условиях синтеза.

Таким образом, увеличение времени синтеза с 24 до 48 часов в атмосфере воздуха позволяет получить беспримесную фазу  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Таблица 1. Типы кристаллических фаз в синтезированных образцах (в скобках указано количество фазы в %).

| $x[\text{Bi}]_2$ | Закрытые тигли   |   | Открытые тигли  |  |
|------------------|--|---|---|--|
|                  | Время синтеза  |   |   |  |
|                  | 24 часа  | 48 часов  | 24 часа   | 48 часов   |
| 0                | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (70,4)<br>$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (29,6)                                | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (76,9)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (23,1)  | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (74,1)<br>$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (14,0)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (12,0)                                   | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (91,7)<br>$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ (8,3)      |
| 0,05             | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (53,7)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (44,2)<br>$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2,1) | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (79,9)<br>$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (14,0)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (6,1)       | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (52,4)<br>$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (47,6)   | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (87,4)<br>$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (12,6) |
| 0,1              | $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (50,8)<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (49,2)                                | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (81,1)<br>$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (12,1)<br>$\beta\text{-GeO}_2$ (6,7) | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (63,4)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (33,5)<br>$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ (3,2)   | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (100)  |
| 0,2              | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (70,4)<br>$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (29,6)                                | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (90,9)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (9,1)   | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (65,9)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (27,9)<br>$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ (3,9)<br>$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2,3) | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (100)  |
| 0,3              | $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (51,6)<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (48,4)                                | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (80,2)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (19,8)  | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (62,5)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (37,5)  | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (84,4)<br>$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (15,6) |
| 0,4              | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (53,9)<br>$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (46,1)                                | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (86,1)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (13,9)  | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (73,5)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (26,5)  | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (100)  |
| 0,5              | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (53,3)<br>$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (46,7)                                | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (81,4)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (18,6)  | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (68,7)<br>$\alpha\text{-GeO}_2$ (31,3)  | $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (100)  |

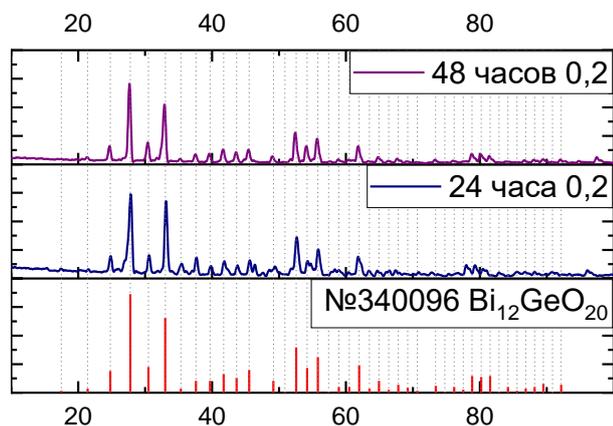


Рис. 1. Сравнение результатов РФА для составов шихты  $86[0,8\text{Bi}_2\text{O}_3-0,4\text{Bi}]-14\text{GeO}_2$  ( $x = 0,2$ ), синтезированных в течение 24 и 48 часов

Сравнение результатов РФА порошков, полученных из шихты при мольной доле  $x = 0,2$  в течение 24 и 48 часов в открытых тиглях (рис.1), проиллюстрировало следующие закономерности: при дальнейшем продолжении спекания слабые пики, соответствующие примесным фазам на дифрактограмме исчезают, в то время как интенсивность максимумов, связанных с фазой  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , увеличивается. Это позволяет сделать вывод о том, что увеличение продолжительности синтеза способствует оптимизации фазового состава конечного продукта.

#### Заключение

Используя метод гетерофазного синтеза, при различных условиях были получены образцы кристаллических фаз в системе Bi-Ge-O из шихты с составом  $86[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-14\text{GeO}_2$  (при  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ). Фаза  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , свободная от примесей других фаз, была успешно получена только из нестехиометрической шихты с мольными долями  $x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,5$ . Синтез проводился в открытых тиглях в течение 48 часов при температуре  $730^\circ\text{C}$ . Предложенный в данной работе метод гетерофазного синтеза фазы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  обладает значительными преимуществами по сравнению с

другими известными методами. Он обеспечивает относительно низкие температуры синтеза, не требует использования агрессивных расплавов оксида висмута, не привносит другие химические элементы в конечный продукт и характеризуется простотой технологических операций.

#### Список литературы

1. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Издательство СО РАН. 2001. 360 С.
2. Способ получения германата висмута  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  методом литья: пат. 2753672 Рос. Федерация № 2021100245; заявл. 11.01.2021; опубл. 19.08.2021, Бюл. N 23. 8 С. / Бермешев Т.В., Жереб В.П.
3. Ma X.-H. Microstructural and Microwave Dielectric Properties of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Deficient  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  Ceramics / Ma X.-H., Kweon S.-H., Nahm S., Kang C.-Y., Yoon S.-J., Kim Y.-S., Yoon W.-S. // Journal of the American Ceramic Society. 2016. V. 99. №7. P. 2361–2367.
4. Королёв Г. М., Гуслистов М. И., Степанова И. В. Синтез кристаллических фаз в системе висмут-германий-кислород // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. №4. С. 25–27..
5. Королёв Г. М., Степанова И. В. Синтез кристаллических фаз в системе висмут-германий-кислород с избытком висмута // Инновационный потенциал развития общества: взгляд молодых учёных, сборник научных статей. Курск. 1 декабря 2020 года, Т. 2. С. 363–366.
6. Майер А.А. Физико-химические основы технологии монокристаллов со структурой силленита и эвлитина / Майер А.А., Ломонов В.А., Балашов В.А., Горашенко Н.Г. // Исследования в области химии и химической технологии материалов для электронной промышленности. Труды МХТИ им.Д.И. Менделеева. 1981. Вып.120. С. 16–27.
7. Stepanova I.V. Synthesis of the  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  ferroelectric crystalline phase from a nonstoichiometric batch / Stepanova I.V.; Petrova O.B.; Korolev G.M.; Guslistov M.I.; Zykova M.P.; Avetisov R.I.; Avetisov I.Ch. // Phys. Status Solidi A. 2022. № 2100666. P. 1–5.

УДК 546.26:661.18

Петрова А.К., Королев Г.М., Тиагу Фелишберту, Файков П.П.

**Влияние дисперсионной среды и режима ультразвуковой обработки на характеристики суспензий с многослойными углеродными нанотрубками**

Петрова Анна Константиновна – студент;

Королев Георгий Михайлович – студент;

Тиагу Фелишберту – студент;

Файков Павел Петрович – к.т.н., доцент кафедры; faikov\_p@inbox.ru

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

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

*В статье рассмотрены влияния различных поверхностно-активных веществ на седиментационную устойчивость углеродных нанотрубок в суспензии. Поскольку в настоящее время углеродные нанотрубки используются в большом количестве различных производств, в том числе, и как наполнитель в композиционных материалах, очень важно понимать, сколько времени необходимо для того, чтобы смесь, содержащая углеродные нанотрубки, стала седиментационно устойчивой, и в течение какого времени эта устойчивость будет сохраняться.*

*Ключевые слова: углеродные нанотрубки, ПАВ, седиментационная устойчивость*

**Effect of dispersion medium and ultrasonic processing mode on the characteristics of suspensions with multi-walled carbon nanotubes**

Petrova A.K., Korolev G.M., Thiago Felisberto, Faikov P.P.

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

*The article the effect of various surfactants on the sedimentation stability of carbon nanotubes in suspension. Since carbon nanotubes are currently used in a different industries, including as a filler in composite materials, it is very important to understand how long it takes for a mixture containing carbon nanotubes to become sedimentation stable, and for how long this stability will be maintained.*

*Key words: carbon nanotubes, surfactants, sedimentation stability*

**Введение**

Углеродные нанотрубки – химические соединения углерода, представляющие полые цилиндрические структуры, имеющие толщину стенок в один атом. Исследования углеродных нанотрубок показали, что они обладают хорошей коррозионной стойкостью, высокой прочностью и высокой теплопроводностью, что способствовали применению углеродных нанотрубок в различных областях промышленности [1].

Существует такая структура углеродных нанотрубок, как многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Это углеродные нанотрубки, структура которых образована из нескольких трубок. Они широко используются в качестве армирующего материала благодаря способности повышения механических характеристик строительных композитов. При использовании МУНТ в качестве армирующего материала важна их тщательная

дизинтеграция в среде, поэтому выбор поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из наиболее важных параметров в данном вопросе [2].

Способность дисперсной системы сохранять неизменным во времени распределение частиц по всему объему называется седиментационной устойчивостью. Факторами, повышающими седиментационную устойчивость системы, являются уменьшение воздействия силы тяжести, повышение вязкости среды и хранение дисперсной системы при температуре, не ниже установленной нормы (обусловлено тем, что при снижении температуры уменьшается седиментационная устойчивость).

Молекулы ПАВ имеют несимметричное строение: они состоят из двух частей – полярной и неполярной. В данной работе применялись высокомолекулярные и неионогенные ПАВ, а также одноатомный спирт (этанол) и диметилфосфамид.

Таблица 1. Физические и термические свойства используемых в работе ПАВ

|                  | Формула  | М, г/моль | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | T <sub>пл</sub> , °C | T <sub>кип</sub> , °C |
|------------------|--|-----------|----------------------------|----------------------|-----------------------|
| ПВС*             | (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH) <sub>n</sub>  | 44,05*n   | 1,250                      | 220                  |                       |
| Триэтанолламин   | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>   | 149,19    | 1,124                      | 22                   | 335                   |
| Олеиновая к-та   | C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH             | 282,46    | 0,895                      | 16,3                 | 360                   |
| Полисорбат 80    | C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> O <sub>26</sub> | 1309,66   | 1,064                      | -21                  | 102                   |
| Стеариновая к-та | C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH             | 284,46    | 0,940                      | 69,6                 | 376,1                 |

*ПВС (поливиниловый спирт)* – высокомолекулярное ПАВ, основной растворитель поливинилового спирта – вода [3].

*Триэтаноламин* – неионогенное ПАВ, относится к группе аминспиртов, благодаря чему обладает свойствами обеих групп. Хорошо смешивается с водой в любой пропорции, слабо растворяется в предельных углеводородах, хорошо – в этаноле, хлороформе, бензоле.

*Полисорбат 80* – неионогенное ПАВ, представляет собой смесь неполных эфиров жирных кислот, в основном олеиновой кислоты, с сорбитолом и его ангидридами, не диссоциирует в воде на ионы и значительно снижает поверхностное натяжение водных растворов [4].

*Стеариновая кислота* – высокомолекулярное ПАВ, представляет собой белые бесцветные твердые кристаллы. Нерастворима в воде, но растворима в эфире.

*Олеиновая кислота* – высокомолекулярное ПАВ, используется как компонент смесей с другими жирными кислотами [5].

Данные ПАВ позволяют облегчить диспергацию МУНТ, однако углеродные нанотрубки невозможно диспергировать без длительного и интенсивного внешнего воздействия, такого как, например, ультразвуковая обработка [6]. При действии ультразвука на гетерогенную систему на границе раздела фаз возникают зоны сжатия и разрежения, которые, в свою очередь, создают давление. В фазе сжатия избыточное давление накладывается на постоянное гидростатическое давление, что в сумме может создавать общее давление в несколько атмосфер. В фазу разрежения во всем объеме жидкости, в местах, где имеются пузырьки газа и мельчайшие твердые частицы, образуются кавитационные пузырьки. При повторном сжатии кавитационные пузырьки захлопываются и образуется ударная волна высокой интенсивности, которая приводит к механическому разрушению твердых частиц. При ультразвуковом диспергировании может происходить коагуляция частиц, что связано с разрушением сольватной оболочки на частицах дисперсной фазы.

Ультразвуковое воздействие отщепляет нанотрубки друг от друга, при этом молекулы ПАВ заполняют промежутки между нанотрубками, делая невозможной их повторную агрегацию. Проникновение в межтрубное пространство затруднено при наличии у ПАВ большой гидрофобной части, что обуславливает его низкую диспергирующую способность [7].

### Экспериментальная часть

Проанализировав аналогичные исследования [8-10], было решено проверить несколько режимов диспергации, для нахождения оптимального. Существует два режима ультразвукового воздействия: непрерывный (идущий в течение всего процесса) и дискретный (между импульсами

присутствуют паузы). В диспергации нанотрубок эффективен только дискретный режим.



Рис.1. Начальный вид всех суспензий до диспергации, независимо от среды

На рисунках представлен внешний вид выдержанных суспензий МУНТ в различных средах, а также интегральные кривые и гистограммы. Интегральная кривая в координатах  $Q3(x)=f(\mu\text{m})$  – каждая точка на кривой показывает, какая доля образца имеет размер частиц меньше либо равный данному. Гистограмма в координатах  $dQ3(X)=f(\mu\text{m})$  является дифференциалом распределения по концентрации в процентах (по оси X шкала распределения частиц в мкм).

Таблица 2. Зависимость времени оседания от концентрации при диспергации в среде ПВС

| Концентрация раствора, % | Время, сут |
|--------------------------|------------|
| 5                        | 0          |
| 2,5                      | 0          |
| 1                        | 1          |
| 0,01                     | 3          |

Исходя из таблицы 2, можно сделать вывод, что для ПВС соблюдается обратная пропорциональная зависимость концентрации от седиментационной устойчивости.

Таблица 3. Зависимость времени оседания от концентрации при диспергации в среде ДМФА

| Концентрация раствора, % | Время, сут |
|--------------------------|------------|
| 40                       | 0 (2ч)     |
| 20                       | 0 (2ч)     |
| 10                       | 1          |
| 5                        | 1          |

При концентрации раствора 40% и 20% нанотрубки оседали в течение 2 часов.

Отметим, что визуально осевшие суспензии с ПВС и ДМФА имеют различия. В образце с ПВС суспензия не становится прозрачной, что говорит о наличии седиментационной устойчивости.

Олеиновая кислота не растворяется в воде, поэтому в виде растворителя использовался ДМФА.

Таблица 5. Зависимость времени оседания от концентрации при диспергации в среде олеиновой кислоты

| Концентрация раствора, % | Время, сут |
|--------------------------|------------|
| 7,5                      | 0 (3ч)     |
| 5                        | 0 (3ч)     |
| 2,5                      | 0 (3ч)     |
| 1                        | 0 (3ч)     |

Вид осажденной суспензии абсолютно идентичен с ДМФА.

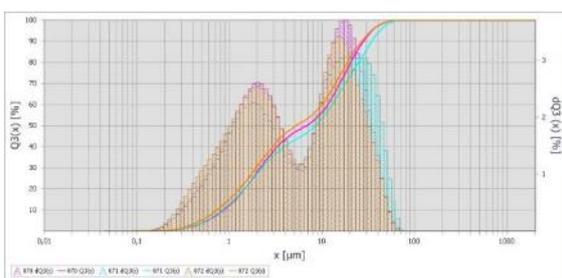
Для приготовления суспензии на основе полисорбата 80 было взято 0,4 мл полисорбата и 36,6 мл 40% этанола. При изучении свежего образца можно заметить, что распределение нанотрубок находится в пределах 0,22-62 мкм, из которых более 50% частиц лежат в диапазоне менее 6 мкм, а при изучении выдержанного образца распределение нанотрубок находится в пределах 0,16-24 мкм, из которых более 50% частиц лежат в диапазоне менее 1,06 мкм.

С триэтаноламином не наблюдается прямой зависимости снижения концентрации и

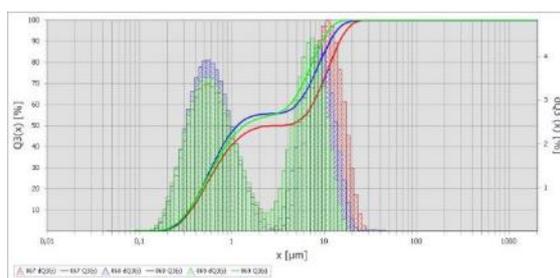
седиментационной устойчивости. По гистограмме, представленной на рисунке 3, можно сделать вывод, что распределение нанотрубок в свежем образце находится в пределах 69-613 мкм, средний размер частиц составляет 250,64 мкм, и более 50% частиц лежат в диапазоне менее 250 мкм, а в выдержанном образце распределение нанотрубок находится в пределах 93-613 мкм, средний размер частиц составляет 276,82 мкм, и более 50% частиц лежат в диапазоне менее 250 мкм.

Таблица 6. Зависимость времени оседания от концентрации при диспергации в среде триэтаноламина

| Концентрация раствора, % | Время, сут |
|--------------------------|------------|
| 20                       | 0          |
| 10                       | 1          |
| 5                        | 21         |
| 3                        | 7          |
| 0,5                      | 2          |
| 0,1                      | 2          |

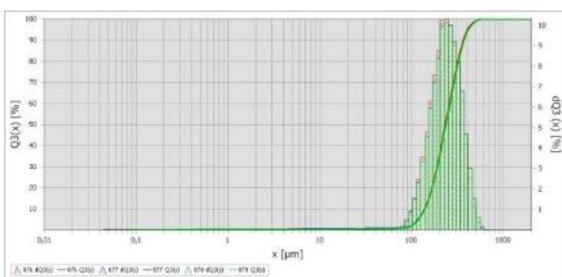


а

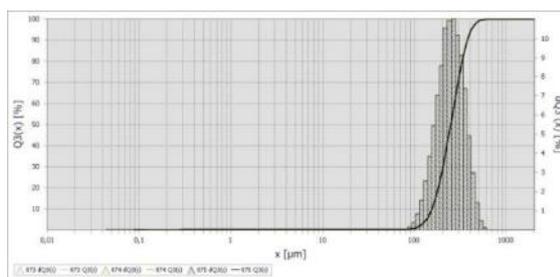


б

Рис.2. Распределение по размерам нанотрубок свежего образца с полисорбатом 80: а) свежий образец; б) образец, выдержанный в течение 3 недель

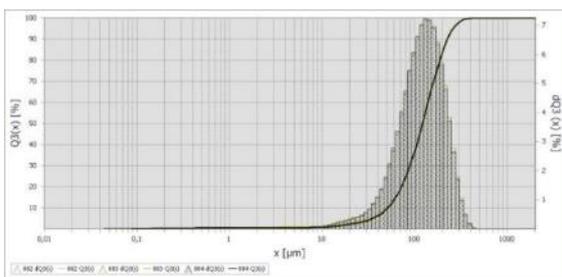


а

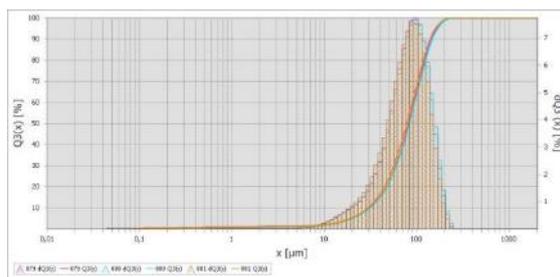


б

Рис.3. Распределение по размерам нанотрубок свежего образца с триэтаноламином: а) свежий образец; б) образец, выдержанный в течение 3 недель



а



б

Рис.4. Распределение по размерам нанотрубок свежего образца со стеариновой кислотой: а) свежий образец; б) образец, выдержанный в течение 3 недель

Из значений на гистограмме, представленной на рисунке 4, можно заметить, что в свежем образце распределение нанотрубок находится в пределах 11,51-412 мкм, в то время как в выдержанном образце распределение нанотрубок находится в пределах 8,54-250 мкм. Также установлено, что средний размер частиц в свежем образце составляет 138 мкм, из которых более 50% частиц лежат в диапазоне менее 125 мкм, а в выдержанном образце средний размер частиц составляет 102,48 мкм, из которых более 50% частиц лежат в диапазоне менее 84 мкм.

#### Результаты и их обсуждение

Подводя итог всему вышесказанному, можно отметить следующее:

- Этанол, ДМФА, олеиновая кислота и Dolapix не могут использоваться как дисперсионная среда для диспергации нанотрубок, поскольку в этих средах у нанотрубок отсутствует седиментационная устойчивость.
- Суспензия на основе поливинилового спирта (ПВС) может быть использована только в свежеприготовленном состоянии.
- На основе результатов гранулометрии можно сделать выводы, что в среде триэтаноламина и стеариновой кислоты седиментационная устойчивость суспензии выше, несмотря на большую длину частиц.
- В среде полисорбата 80 лучше всего происходит диспергирование частиц и средний размер глобул МУНТ колеблется от 2,13 мкм до 15,51 мкм.

#### Список литературы

1. Yunqing Gu. Strategies for improving friction behavior based on carbon nanotube additive materials / Yunqing Gu, Longbiao Ma, Muhan Yan, Chengdong He, Junjun Zhang, Jiegang Mou, Denghao Wu, Yun Ren // Tribology International. 2022. V. 176
2. Леонович С. Н. Дисперсии многослойных углеродных нанотрубок в строительном

материаловедении / Леонович С. Н., Хрусталёв Б. М., Якимович Б. А., Яковлев Г. И., Первушин Г. Н. // Строительство и архитектура. 2014. С. 44-51.

3. Ушаков, С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Ушаков С. Н. Изд-во АН СССР, 1960. 868 с.

4. Эмелло Г. Г. Коллоидно-химические свойства водных растворов неионогенных поверхностно-активных веществ группы Tween / Эмелло Г. Г., Шичкова Т. А., Дащук Д. Н., Шендикова Е. Л. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. № 3 (83). Т. 22. С. 26-29

5. Терещук Л. В. Технологические аспекты производства кислоты олеиновой из рапсового масла. / Терещук Л. В., Старовойтова К. В., Лобова Т. В., Чуглина К. С. // Техника и технология пищевых производств. 2013. С. 1-2.

6. Яковлев Г. И. Устойчивость водных дисперсий многослойных углеродных нанотрубок / Яковлев Г. И., Политаева А. И., Шайбадуллина А. В., Гордина А. Ф., Федорова Г. Д. // Доклады VI Международной конференции "Нанотехнологии в строительстве". 2014. С. 8-11.

7. Хунг Н. Ч. Функционализация и солубилизация тонких многослойных углеродных нанотрубок / Хунг Н. Ч., Аношкин И. В., Дементьев А. П., Каторов Д. В., Раков Э. Г. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 3. С. 270-274.

8. Хузин А. Ф., Рахимов Р. З. Диспергируемость глобул многослойных углеродных нанотрубок различных производителей // Известия КГАСУ. 2015. №3. С. 164-169.

9. Климов Е. С. Дисперсные системы с многостенными углеродными нанотрубками / Климов Е. С., Макарова И. А., Бузаева М. В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 5-14.

10. Порозова С. Е. Влияние гидрофильных сред на характеристики диспергируемых многостенных углеродных нанотрубок / Порозова С. Е., Поздеева Т. Ю., Вохмянин Д. С., Лаптева Ю. А. // ВЕСТНИК ПНИПУ. 2020. Т. 22. № 2. С. 23-30.

УДК 546.05:535.3.72

Рунина К.И., Попкова Л.В., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг

**Исследование устойчивости люминесцентных органических, неорганических и гибридных материалов в условиях тропического климата**

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры химии и технологии кристаллов;

Попкова Лидия Владимировна – студент, [ehco871@gmail.com](mailto:ehco871@gmail.com);

Аветисов Роман Игоревич – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор ХТК;

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

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

До Динь Чунг – к.т.н., г.н.с.;

Та Тху Чанг – к.ф.н., н.с.;

Институт тропической стойкости, Вьетнамско-российский тропический центр, Ханой, Вьетнам.

*Люминесцентные пленки были получены капиллярным методом из органических, неорганических и гибридных материалов. Пленки были нанесены на поверхности различной природы и шероховатости и экспонированы в условиях тропического климата Юго-Восточной Азии в течение двух лет. Сравнение спектрально-люминесцентных характеристик проводили регулярно – каждые полгода. Все исследуемые материалы показали высокую устойчивость.*

**Ключевые слова:** гибридные материалы, органические люминофоры, люминесценция, тонкие пленки, капиллярное нанесение, устойчивость, тропический климат

**Study of the stability of luminescent organic, inorganic and hybrid materials in a tropical climate.**Runina K.I.<sup>1</sup>, Popkova L.V.<sup>1</sup>, Avetisov R.I.<sup>1</sup>, Petrova O.B.<sup>1</sup>, Do Dinh Trung<sup>2</sup>, Ta Thu Trang<sup>2</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> Institute of Tropical Durability, Vietnam - Russia Tropical Centre, Hanoi, Vietnam

*Luminescent films were obtained by the capillary method from organic, inorganic and hybrid materials. The films were deposited on surfaces of various nature and roughness and exposed to the tropical climate of Southeast Asia for two years. Comparison of spectral and luminescent characteristics was carried out regularly - every six months. All materials studied showed high stability.*

**Keywords:** hybrid materials, organic phosphors, luminescence, thin films, capillary deposition, stability, tropical climate

**Введение**

Одним из потенциальных способов использования люминесцентных пленок является маркировка товаров и ценностей, с целью их защиты от подделок. Одним из требований для маркировки ценных объектов, является то, что маркировка не должна наносить вред объекту и количество используемых материалов должно быть настолько небольшим, чтобы не повредить объект и обеспечить надежное обнаружение маркировки. В связи с этим, было решено использовать тонкие пленки. Пленки наносились на поверхность подложки капиллярным методом, который обеспечивает нанесение материала на поверхность тонким и равномерным слоем, гарантируя при этом минимальное воздействие на подложку [1].

**Экспериментальная часть**

Были исследованы коммерческий люминофор YAG:Ce, органический металлокомплекс трис-(8-оксихинолят) алюминия (Alq<sub>3</sub>) и гибридный материал (ГМ) (CaF<sub>2</sub> + 4 мас. % Liq), полученный твердофазным методом [2]. В качестве материалов подложки использовались: алюминиевая фольга, дерево, керамика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пластик, бумага. Все образцы имели одинаковую площадь - 1 см<sup>2</sup>. Чтобы защитить пленки от механических повреждений, их покрыли тонким слоем цианоакрилатного клея. Образцы с пленками

были помещены на палетки и экспонированы на двух полигонах в Ханое и Нячанге во Вьетнамско-Российском тропическом центре с марта 2021 года по февраль 2023 года. При этом на каждом полигоне были различные условия окружающей среды [3].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ГМ исследовали при возбуждения 370 нм в диапазоне 400-700 нм на спектрофотометре Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon). Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения ФЛ проводились при комнатной температуре.

Пленки, нанесенные на поверхность дерева (рис. 1), лучше всего сохраняли свои люминесцентные свойства, вероятно, благодаря пористой поверхности и лучшей адгезии. По результатам экспериментов, было обнаружено, что интенсивность люминесценции пленок резко падает спустя год экспозиции, но затем интенсивность ФЛ меняется незначительно, причем варьируется то в большую, то меньшую стороны, это, вероятно, связано с неравномерным распределением люминофоров и цианоакрилата на подложках (рис. 2, 3, 4).

Сравнительный анализ спектров ФЛ показал, что наиболее значительное снижение интенсивности ФЛ наблюдалось у маркировочных составов, находившихся на открытых площадках, т.к. пленки

подвергались воздействию УФ-облучения, влаги и энтимологии. В этих условиях также наблюдался сдвиг максимума спектров (см. табл. 1, 2, 3).

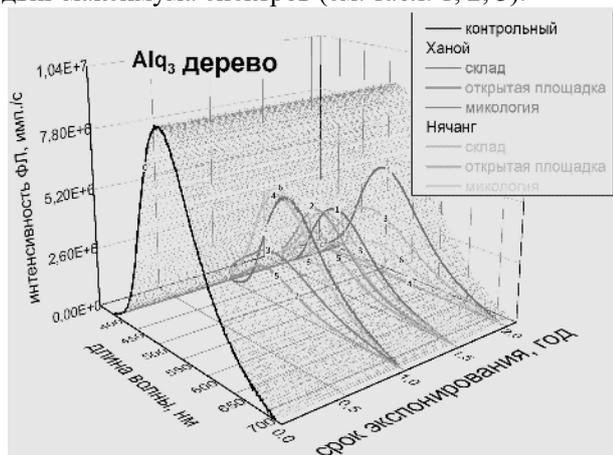


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок на основе  $Alq_3$ , нанесенных на дерево. 0 – контрольный образец; Ханой: 1 – продуваемый склад, 2 – открытая площадка, 3 – микологическая площадка; Нячанг: 4 – продуваемый склад, 5 – открытая площадка, 6 – микологическая площадка.

Тропическая микрофлора (микологическая площадка) не оказывала существенного влияния на интенсивность ФЛ гибридного материала и неорганического люминофора, в сравнении с факторами других площадок, в то время как органический люминофор оказался более стабильным в условиях продуваемых жалюзийных складов.

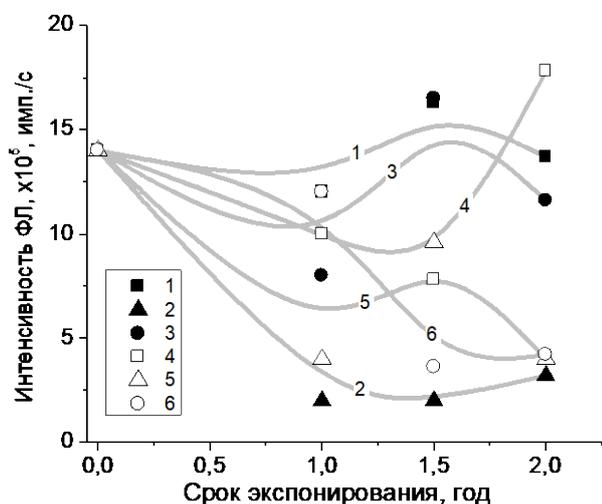


Рис. 2. График зависимости интенсивности от срока экспонирования пленок на основе ГМ ( $CaF_2 + 4 \text{ мас.}\% \text{ Liq}$ ), нанесенных на дерево. Ханой: 1 – продуваемый склад, 2 – открытая площадка, 3 – микологическая площадка; Нячанг: 4 – продуваемый склад, 5 – открытая площадка, 6 – микологическая площадка.

Маркировка, нанесенная на пластик (стеклотекстолит), демонстрировала самые низкие значения интенсивности ФЛ, даже в контрольных образцах. Вероятно, это связано с составом

текстолита, который может содержать компоненты, токсичные для люминофора. В случае с пластиком результаты эксперимента показали, что он обладал наихудшей адгезией и отпадал от поверхности подложки. Однако, следует отметить, что данная проблема не является универсальной для всех типов пластика, и может изменяться в зависимости от его свойств и состава.

Маркировка, нанесенная на бумагу, показывает интегральное свечение, связанное как с люминесценцией маркировки, так и оптического отбеливателя, используемого в производстве бумаги, при этом бумага перестает светиться на открытых площадках, что вероятно связано с деградацией отбеливателя под действием УФ-излучения.

В эксперименте было установлено, что в среднем для всех типов образцов – органических, гибридных и неорганических – снижение интенсивности люминесценции на полигонах Нячанга было больше, чем на полигонах Ханоя. Это связано с тем, что Нячанг находится ближе к морю, что обуславливает более высокую влажность и температуру.

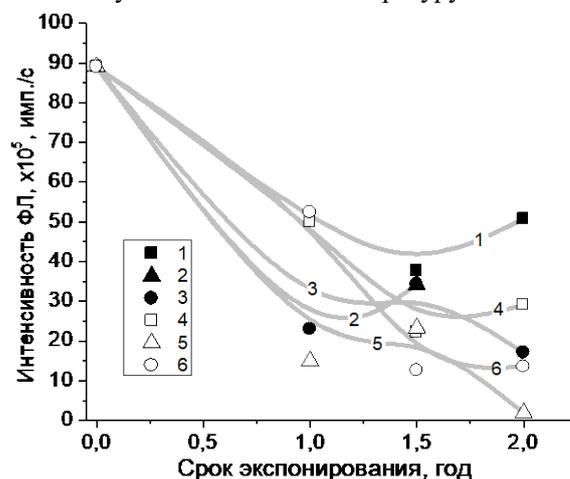


Рис. 3. График зависимости интенсивности от срока экспонирования пленок на основе  $Alq_3$ , нанесенных на дерево. Ханой: 1 – продуваемый склад, 2 – открытая площадка, 3 – микологическая площадка; Нячанг: 4 – продуваемый склад, 5 – открытая площадка, 6 – микологическая площадка.

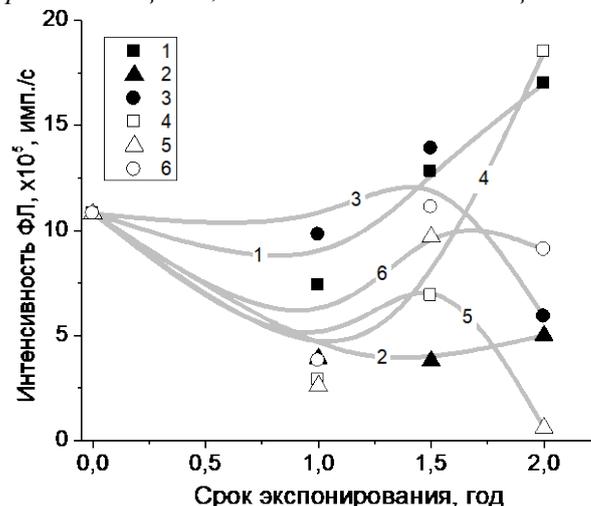


Рис. 4. График зависимости интенсивности от срока экспонирования пленок на основе

коммерческого люминофора YAG:Ce, нанесенных на дерево. Ханой: 1 – продуваемый склад, 2 – открытая площадка, 3 – микологическая площадка; Нячанг: 4 – продуваемый склад, 5 – открытая площадка, 6 – микологическая площадка.

Таким образом, можно сделать вывод, что органические и гибридные материалы по своей устойчивости практически не уступают коммерческим неорганическим люминофорам, следовательно эти составы можно использовать для маркировки ценных объектов.

Авторы выражают благодарность проекту «Тропическое материаловедение: Защита технологий и материалов от внешних воздействий тропического климата» (Эколан Т-1.7) за возможность исследования стабильности пленок в условиях тропического климата во Вьетнамско-Российском тропическом центре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2020-0005.

#### Список литературы

1. Zyкова М. Luminescent properties of organic–inorganic hybrid films fabricated by capillary coating technique / Zyкова М., Рунина К., Попкова Л., Петрова О., Барканов А., До Д.Т., Та Т.Т., Nguyen V.L., Khomyakov A., Avetissov I., Avetisov R. // Applied Physics A. 2022. V. 128. No 3. P. 240.
2. Рунина К.И., Секачева А.Ю., Петрова О.Б. Синтез люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов твердофазным методом // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. No 4. С. 80–82.
3. Рунина К.И. Структура и устойчивость люминесцентных гибридных материалов на основе CaF<sub>2</sub> и 8-оксихинолята лития в условиях тропического климата / Рунина К.И., Попкова Л.В., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг, Нгуен Ван Лыонг // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. No 7. С. 125–128.

УДК 666.11.01, 666.265

Сластухина А.М., Богоявленова Е.А., Бутенков Д.А., Петрова О.Б.

**Физические свойства оксохлоридных свинцово-силикатных стёкол**

Сластухина Анна Михайловна – студент кафедры химии и технологии кристаллов; anna.m.slast@gmail.com.

Богоявленова Елизавета Алексеевна – студент кафедры химии и технологии кристаллов;

Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

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

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

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

*В статье рассмотрены физические свойства стекол в системе  $PbCl_2-PbO-SiO_2$  и влияние на них концентрации хлорида свинца. С увеличением концентрации хлорида свинца в составе стекол плотность их монотонно убывает, а молярный объём линейно увеличивается. Добавление в состав хлорида свинца приводит к существенному ухудшению механических свойств стекол и увеличивает показатель преломления.*

*Ключевые слова: хлорид свинца, микротвёрдость, плотность, показатель преломления, молярный объём*

**Physical properties of oxochloride lead silicate glasses**

Slastuhina A.M., Bogoyavlennova E.A., Butenkov D.A., Petrova O.B.

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

*The article considers the physical properties of glasses in a  $PbCl_2-PbO-SiO_2$  system and the effect of lead chloride content on them. As the concentration of lead chloride in glasses increases, the density decreases and the molar volume increases linearly. The addition of lead chloride to the composition leads to a significant deterioration in the mechanical properties of glasses and an increase in the refractive index.*

*Key words: lead chloride, microhardness, density, refractive index, molar volume*

**Введение**

Развитие науки и техники обуславливает необходимость поиска новых лазерных и люминесцентных материалов. Большое внимание исследователей сосредоточено на создании эффективных источников излучения в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра. Интерес исследователей к ИК-диапазону обусловлен рядом важных практических применений – спектроскопия, хирургические лазеры, системы наведения вооружения, обработка материалов, зондирование окружающей среды [1].

Одним из перспективных кандидатов на роль ИК-люминофоров являются свинцовые оксохлоридные силикатные стёкла. Однако оксогалогенидные системы подвержены интенсивному улетучиванию шихты, а также пирогидролиту в процессе синтеза. В предыдущие года на кафедре химии и технологии кристаллов были получены стёкла данной системы [2], однако улетучивание компонентов составило более 50 мол.% от введённого количества. Таким образом, важной задачей являлась оптимизация процесса синтеза, уменьшение потерь шихты во время варки.

В данной работе были синтезированы стёкла системы  $PbCl_2-PbO-SiO_2$ , активированные неодимом, с уменьшенными потерями шихты. Были исследованы физические свойства полученных стекол: плотность, молярный объём, показатель преломления и микротвёрдость по Виккерсу.

**Экспериментальная часть**

Синтез стекол в тройной системе  $PbCl_2-PbO-SiO_2$  проводили в два этапа. На первом этапе в открытом корундовом тигле варили 50 г прекурсора состава

$50PbO-50SiO_2$  в течение двух часов при 1100°C. Далее стекло перемалывали в ступке, к нему добавляли  $PbCl_2$  и  $NdF_3$  и тщательно перемешивали. Затем стекло синтезировали в закрытом тигле при 900°C в течение 30 минут. Масса навески для одного синтеза составляла 10 г. Такой метод синтеза позволяет сохранить в стекле больше галогенов. Общая формула полученных стекол  $xPbCl_2-(49,5-0,5x)PbO-(49,5-0,5x)SiO_2-1NdF_3$ , где  $0 \leq x \leq 20$  мол.%  $PbCl_2$ .

Плотность стёкол определяли с помощью метода гидростатического взвешивания. Измерения проводили на весах MERTECH марки M-ER 123ACF (JR) со специальной оснасткой. Принцип измерения основан на законе Архимеда. Первое взвешивание проводится в воздушной среде для определения массы образца, второе – в жидкости с известной плотностью (в нашем случае – бидистиллированная вода).

Молярный объём рассчитывался путем деления молярной массы на плотность (1).

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (1)$$

где, M – молярная масса, см<sup>3</sup>/моль,  
ρ – плотность, г/см<sup>3</sup>.

Показатели преломления стекол измеряли на микроскопе МИН-8 методом Лодочникова. Предварительно из стёкол были выточены плоскопараллельные полированные пластинки.

Микротвёрдость измеряли методом Виккерса на микротвердометре ПМТ-3. Использовались 4 варианта весовых нагрузок (50, 100, 150 и 200 грамм) на каждый образец, для каждой нагрузки делалось по 5 отпечатков.

Значения плотности, молярного объёма и показателя преломления представлена в таблице 1. Зависимость плотности синтезированных образцов от их состава представлена на рис. 1. Плотность образцов уменьшается с ростом содержания хлорида свинца в составе стекла, что связано с образованием более «рыхлой» и ослабленной стекляннной сетки с пустотами. Значения хорошо согласуются с данными из литературы [3, 4]. Молярный объём синтезированных стекол растёт с увеличением количества  $PbCl_2$ , зависимость довольно линейна (рис. 1). Это может указывать на незначительные потери компонентов шихты при варке стекла, а также хорошую однородность стёкол [5]. Введение хлорида свинца приводит к увеличению показателя преломления стекол (таб. 1).

В таблице 2 представлены результаты измерения микротвёрдости для каждой нагрузки, а также среднее значение микротвёрдости. Увеличение содержания  $PbCl_2$  в составе стёкол приводит к систематическому уменьшению их микротвёрдости (рис. 3). Хлорид свинца здесь является модификатором, образует новые структурно-химические единицы в стекляннной сетке, вызывает её ослабление и деполимеризацию [5]. В результате существенных изменений структуры, механические свойства стекол снижаются. Полученные данные согласуются с данными из литературы [5]. По шкале Мооса значения микротвёрдости изменяются от 5 до 4.

Таблица 1. Составы и свойства синтезированных стёкол в системе  $PbCl_2-PbO-SiO_2$

| Состав, мол.%  | Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup> ± 0,01 | Молярный объём, см <sup>3</sup> /моль ± 1 | Показатель преломления $n$ ± 0,02 |
|--|---|---|-----------------------------------|
| 50PbO–50SiO <sub>2</sub>   | 5,95  | 24  | 1,73                              |
| 5PbCl <sub>2</sub> –47PbO–47SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub>          | 5,93  | 25  | 1,77                              |
| 10PbCl <sub>2</sub> –44,5PbO–44,5SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub>     | 5,88  | 26  | 1,90                              |
| 15PbCl <sub>2</sub> –42PbO–42SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub>         | 5,85  | 27  | 1,99                              |
| 17.5PbCl <sub>2</sub> –40,75PbO–40,75SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub> | 5,76  | 29  | 2,00                              |
| 20PbCl <sub>2</sub> –39,5PbO–39,5SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub>     | 5,71  | 29  | 2,01                              |

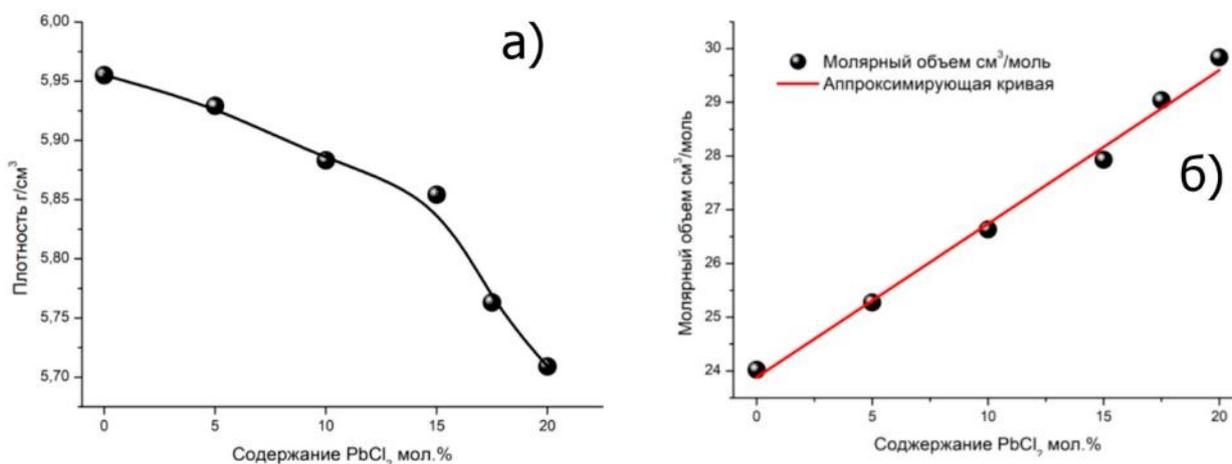


Рис.1. Зависимость плотности (а) и молярного объёма (б) стёкол от содержания  $PbCl_2$  в их составе.

Таблица 2. Результаты измерения микротвёрдости стёкол

| Состав, мол.%  | Нагрузка, г |     |     |     | Средняя микротвердость, кг/мм <sup>2</sup> |
|--|-------------|-----|-----|-----|--|
|  | 50          | 100 | 150 | 200 |  |
| 50PbO–50SiO <sub>2</sub>   | 563         | 518 | 642 | 545 | 567  |
| 5PbCl <sub>2</sub> –47PbO–47SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub>          | 386         | 380 | 475 | 411 | 413  |
| 10PbCl <sub>2</sub> –44,5PbO–44,5SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub>     | 369         | 371 | 378 | 353 | 368  |
| 15PbCl <sub>2</sub> –42PbO–42SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub>         | 349         | 320 | 387 | 335 | 348  |
| 17.5PbCl <sub>2</sub> –40,75PbO–40,75SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub> | 341         | 345 | 334 | 310 | 333  |
| 20PbCl <sub>2</sub> –39,5PbO–39,5SiO <sub>2</sub> –1NdF <sub>3</sub>     | 243         | 283 | 305 | 252 | 271  |

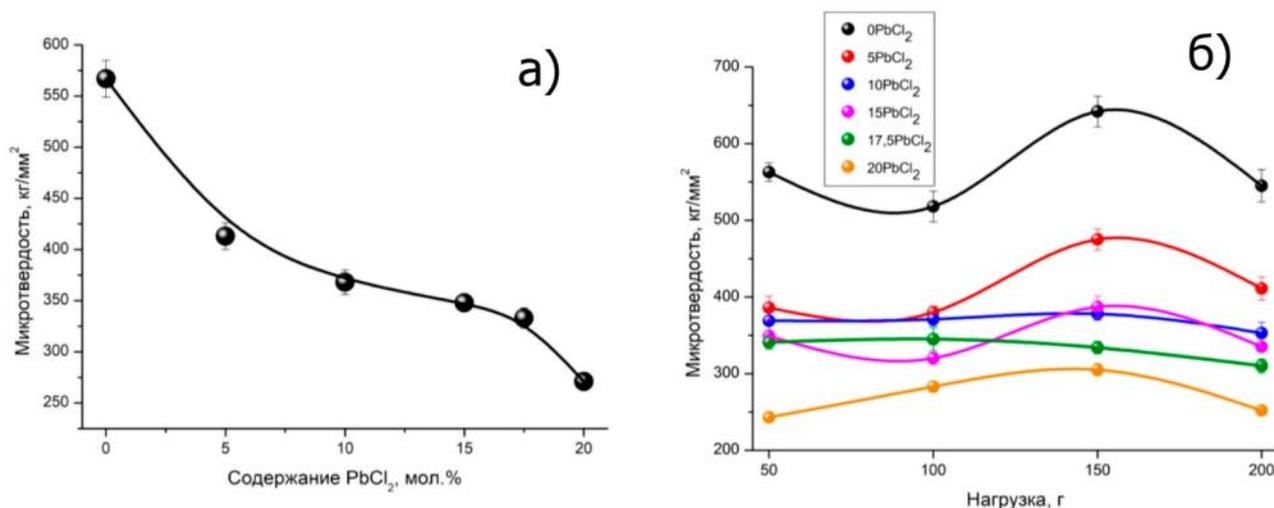


Рис.3. Зависимость микротвердости стекла от содержания  $PbCl_2$  в его составе (а) и зависимость микротвердости стекол от нагрузки (б).

В своей работе [3] Соколов и Мурин предложили образующиеся при добавлении в систему хлорида свинца новые структурно-химические единицы, соотношение объёмных концентраций которых определяет, как электрические, так и физико-химические свойства в рассматриваемой системе. Однако образуемые единицы требуют дополнительных структурных исследований, таких как ИК спектроскопия с преобразованием Фурье и комбинационное рассеяние света.

#### Заключение

В результате работы были получены качественные стекла с номинальным содержанием хлорида свинца до 20 мол. %. По мере увеличения содержания  $PbCl_2$ , можно наблюдать снижение плотности образцов в связи с ослаблением стекланной сетки и образованием пустот, хлорид свинца здесь играет роль модификатора стекланной сетки, вызывая её деполимеризацию. Соответственно, прослеживается последовательное снижение микротвёрдости стекол, а также линейное увеличение их молярного объёма. Линейные зависимости косвенно указывают на равномерные и незначительные потери шихты во время синтеза. Это является существенным прогрессом в оптимизации лабораторной методики синтеза стёкол в данной системе. В данных стеклах наблюдается нетипичная ситуация роста показателя преломления с уменьшением плотности, что связано с тем, что общее содержание хорошо поляризуемого тяжелого иона

$Pb^{2+}$  растёт в стеклах с ростом содержания  $PbCl_2$ , но деполимеризация сетки стекла перевешивает его влияние на плотность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, Госзадание FSSM-2020-0005.*

#### Список литературы

1. Bowman S. R. A 7- $\mu$ m praseodymium-based solid-state laser / S.R. Bowman, L.B. Shaw, B.J. Feldman, J. Ganem // IEEE J. Quantum Electronics. 1996. V. 32. P. 646–649.
2. Butenkov D.A. Synthesis and Luminescence Properties of Neodymium-Doped Oxochloride Lead Silicate Glasses / D.A. Butenkov, A.M. Slastuhina, K.I. Runina, M.B. Grischekin, O.B. Petrova, B.N. Levonovich // Russ. J Gen. Chem. 2023. V. 93. P. 680–685
3. Sokolov I.A., Murin I.V., Wiemhöfer H.D. The nature of current carriers and electric conductivity in the  $PbCl_2$ - $2PbO \cdot SiO_2$  glasses // Glass Phys Chem. 2000 V. 26. P. 148–157.
4. Osaka A. Packing of atoms in lead halosilicate glasses of low silica content / A. Osaka, Y.-H. Wang, M. Kobayashi, Y. Miura, K. Takahashi // Journal of Non-Crystalline Solids. 1988. V. 105. P. 63–68.
5. Rao K.J., Rao B.G., Elliott S.R. Glass formation in the system  $PbO$ - $PbCl_2$  // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 1678–1682.

УДК 547.1'13: 535.372

Стрекалов П.В., Андреева М.Ю., Рунина К.И., Петрова О.Б., Маякова М.Н.

**Получение люминесцентных гибридных материалов на основе  $ZnF_2$  с (8-оксихинолятом) лития жидкофазным методом**

Стрекалов Павел Викторович – аспирант кафедры ХТК, м.н.с. кафедры ХТК; strekalov.p.v@muctr.ru;

Андреева Мария Юрьевна – студент; mar45872774@yandex.ru;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. ХТК;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор кафедры ХТК;

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

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

Маякова Мария Николаевна – к.х.н., н.с. лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол;

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

Россия, Москва, 119991 ГСП-1, ул. Вавилова, д. 38.

*В данной работе были синтезированы порошковые гибридные материалы на основе органического люминофора 8-оксихинолята лития и неорганической матрицы фторида цинка. Гибридные материалы были получены методом соосаждения из водно-спиртовых растворов с фторидом аммония при различных условиях - различных концентрациях органического и неорганического компонентов, порядке смешивания реагентов. Полученные гибридные материалы демонстрировали эффективную широкополосную люминесценцию в области 390-700 нм. Во всех полученных гибридных материалах наблюдается сдвиг полос фотолюминесценции, что характерно для образования люминесцентных комплексов цинка.*

*Ключевые слова — гибридные материалы; фотолюминесценция; фторид цинка, 8-оксихиноляты, жидкофазный синтез, соосаждение.*

**Synthesis of luminescent hybrid materials on the base of  $ZnF_2$  with lithium (8-hydroxyquinolate) by the liquid phase method**Strekalov P.V.<sup>1</sup>, Andreeva M.Yu.<sup>1</sup>, Runina K.I.<sup>1</sup>, Petrova O.B.<sup>1</sup>, Mayakova M.N.<sup>2</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

*The article discusses the synthesis of powder hybrid materials based on the organic lithium 8-oxyquinolate phosphor and the inorganic zinc fluoride matrix were synthesized. Hybrid materials were obtained by co-precipitation from water-alcohol solutions with ammonium fluoride under different conditions - different concentrations of organic and inorganic components, order of reagent mixing. The obtained hybrid materials exhibited effective broadband luminescence in the region of 390-700 nm. In all obtained hybrid materials a shift of photoluminescence bands was observed, which is characteristic of the formation of luminescent zinc complexes.*

*Keywords — hybrid materials; photoluminescence; zinc fluoride; 8-hydroxyquinolates; liquid-phase synthesis; co-precipitation*

**Введение**

В настоящее время получение органо-неорганических люминесцентных гибридных материалов (ГМ) является одним из приоритетных направлений в области материаловедения и оптоэлектроники. Одним из главных преимуществ гибридных материалов является их способность комбинировать различные свойства органических и неорганических матриц, что позволяет создавать материалы с уникальными свойствами и функциональностью. Ранее нами уже были получены гибридные материалы на основе  $PbF_2$ -содержащих матриц методом соосаждения [1-3] с использованием в 8-оксихинолята лития (LiQ), которые показали высокую эффективность люминесценции, что в сочетании с очень коротковолновым спектром представляется перспективным.

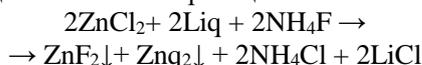
**Экспериментальная часть**

Синтез проводили методом соосаждения из водных растворов, основанном на методике получения фторидов [1]. В качестве исходных

веществ использовались хлорид цинка (ос.ч. 99,99%, ХИММЕД), фторид аммония (ос.ч.-«27-5», ТЕСН System), этиловый спирт (ос.ч.) и 8-оксихинолят лития (LiQ, 99,9991 мас. %, синтезированный по методике [4]).

На первой стадии синтеза гибридных материалов было проведено смешение исходных водных растворов хлорида цинка ( $C_{1M} = 15,85$  М или  $C_{2M} = 28,81$  М) и 8-оксихинолята лития, растворенного в этаноле до получения насыщенного раствора. Такой выбор концентрации обусловлен растворимостью хлорида цинка, эти значения соответствовали концентрациям в 2 и 1,1 раза ниже предела растворимости, соответственно. На второй стадии синтеза было проведено осаждение конечного продукта, где в качестве фторирующего агента был использован водный раствор фторида аммония. Для обеспечения локального избытка нитрата или фторирующего агента в процессе синтеза были использованы различные порядки смешения реагентов, условно обозначенные как «прямой синтез» (покапельное добавление раствора фторида

аммония к раствору, полученному на первой стадии синтеза при постоянном перемешивании) и «обратный синтез» (покапельное добавление раствора, полученного на первой стадии синтеза к раствору фторида аммония при постоянном перемешивании). Процесс синтеза протекал по следующей химической реакции:



Затем образовавшийся в результате синтеза осадок был отделён от жидкой фазы посредством центрифугирования и промыт водным раствором фторида аммония (3 об.%). Последующая сушка продукта была проведена при 40-50 °С.

Для определения фазового состава порошков использовали рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ). Расшифровка дифрактограмм проводилась в программе Match! (2003-2015 CRYSTAL IMPAC T, Bonn, Germany). Спектрально-люминесцентный анализ выполнялся с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba, Jobin Yvon) в спектральном диапазоне 400-700 нм, для возбуждения была использована ксеноновая лампа Xenon 450W Ushio UXL-450S/O. Длина волны возбуждения  $\lambda^{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$  получена с помощью монохроматора. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ (ФЛ) проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов системы ZnF<sub>2</sub>-Liq с содержанием Liq равным 0,5 мас.%; 1 мас.% и 5 мас.%. Система ZnF<sub>2</sub>-Liq, полученная двумя методами осаждения из растворов

при различной концентрации хлорида цинка, характеризуется наличием как тетрагональной модификации фторида цинка, так и тетрагидрата ZnF<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O.

Во всех порошках при номинальных концентрациях фторида цинка 15,85 М и 28,81 М. основной фазой является тетрагональная модификация ZnF<sub>2</sub>. Однако многие порошки, особенно полученные обратным методом синтеза, характеризуются наличием неупорядоченной структуры и дополнительных пиков. Это объясняется тем, что образцы являются гидратированными с образованием тетрагидрата фторида цинка (ZnF<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O). Стоит отметить, что с уменьшением содержания воды в процессе прямого синтеза кристаллизация становится более отчетливой, что может быть связано с более высокой степенью фторирования этих образцов.

Все образцы проявляют интенсивную синюю люминесценцию с максимумом 454 - 485 нм. Интенсивность ФЛ увеличивается с увеличением концентрации органического люминофора (8-оксихинолята) лития (рис. 2). Порошки системы ZnF<sub>2</sub>-Liq, синтезированные прямым методом соосаждения отличаются более интенсивной люминесценцией. Также, на интенсивность люминесценции оказывает влияние концентрация исходного реагента хлорида цинка. Стоит отметить, что при больших концентрациях хлорида цинка, люминесценция интенсивнее, чем при меньших концентрациях (рис. 3 (а)). Это можно объяснить тем, что увеличение концентрации хлорида цинка приводит к увеличению количества активных центров люминесценции и, соответственно, к увеличению интенсивности люминесценции.

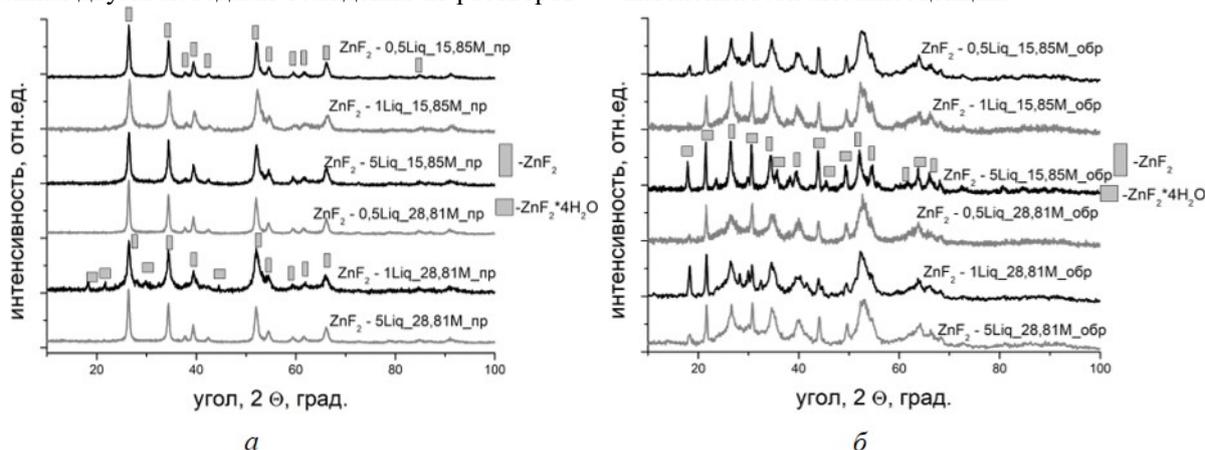


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ГМ синтезированных прямым методом-(а); обратным методом- (б)

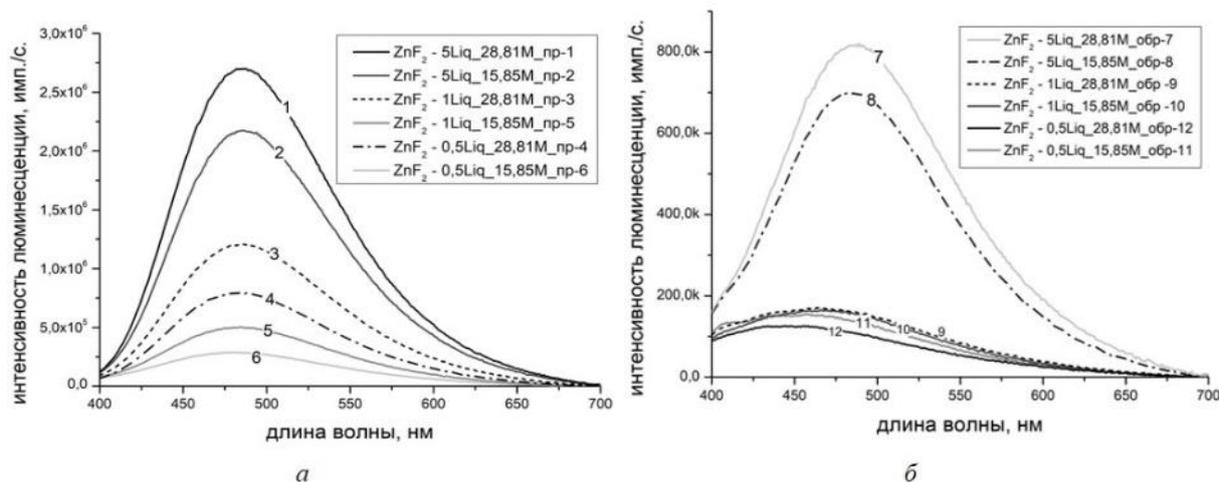


Рис. 2. Спектры люминесценции ГМ в системе  $ZnF_2$ -Liq, при возбуждении 377 нм полученных прямым методом-(а); обратным методом-(б)

Образец, с 5 мас.% Liq и концентрацией хлорида цинка 28,81 М, проявляет наибольшую интенсивностью люминесценции, около  $2,7 \times 10^6$  имп./с (рис.3 (а)). С наименее интенсивной люминесценцией получился образец при исходной концентрации  $ZnCl_2$  28,81 М и содержанием Liq 0,5%, синтезированный обратным методом. При увеличении концентрации люминофора в 10 раз, интенсивность ФЛ данного порошка увеличилась в 7 раз, а при увеличении концентрации в 2 раза интенсивность увеличилась незначительно: примерно в 1,4 раза. Стоит отметить, образцы, которые были получены обратным методом, отличаются меньшей интенсивностью ФЛ, что может свидетельствовать о заметном вымывании органического люминофора ((8-оксихинолята) лития) при синтезе и большей степенью гидратированности.

Из представленных данных на рисунке 3 (б), можно сделать вывод о том, что при осуществлении прямого синтеза, длина волны максимума полосы практически не зависит от концентрации 8-оксихинолята лития и исходного реагента хлорида цинка. Однако, при обратном методе соосаждения, при увеличении концентрации Liq наблюдается увеличение длины волны максимума полосы ФЛ до значений, аналогичных прямому синтезу. При концентрации Liq равной 5 масс. % отсутствует какая-либо зависимость от концентрации неорганического компонента и от методик синтеза. Несмотря на это, длина волны максимума ФЛ не соответствует металлокомплексу  $Znq_2$ . Одной из возможных причин может быть введение электроноакцепторных групп в бензольное кольцо 8-оксихинолята цинка.

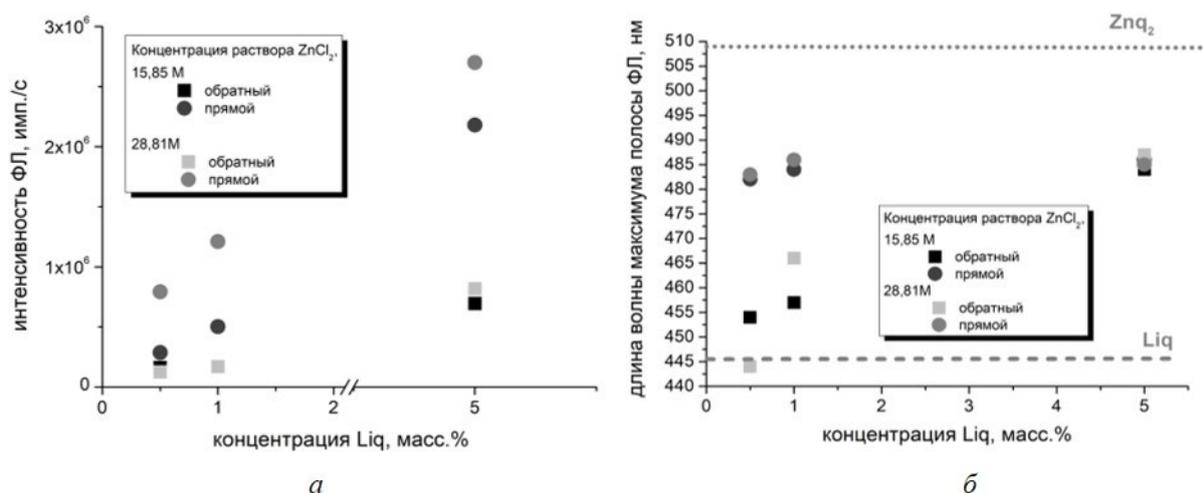


Рис.3. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Liq-(а) длины волны максимума полосы люминесценции от концентрации Liq-(б)

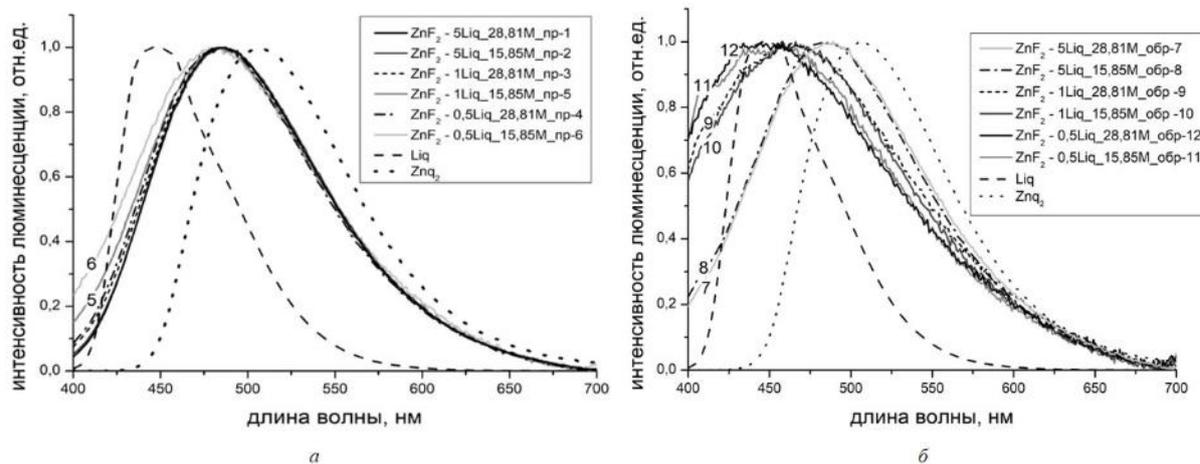


Рис. 4. Нормированные спектры ФЛ ГМ в системе  $ZnF_2$ -Liq при возбуждении 377 нм полученных прямым методом-(а); обратным методом-(б)

Сравнение нормализованных спектров люминесценции ГМ (рис. 4) и исходного порошкового препарата Liq показало, что спектры люминесценции заметно смещены в длинноволновую область по сравнению с исходным Liq, также стоит отметить, что образцы, полученные методом обратного осаждения при малых концентрациях органического люминофора смещены в коротковолновую область. Это доказывает, что длинноволновая компонента связана с образованием центров люминесценции  $Znq_2$ , которые люминесцируют в еще более длинноволновой области, чем Liq. Можно предположить, что введение электроноакцепторных групп в бензольное кольцо могло привести к красному сдвигу длины волны эмиссии флуоресценции полученных гибридных материалов. При присоединении к бензольному кольцу лигандов с различными электроноакцепторными группами, такими как хлор группа (Cl-группа в положении C-5), который имеет три одиночные пары электронов происходит р-π сопряжение с бензольным кольцом хинолина. Это в свою очередь приведет к более равномерному распределению электронного облака и снизит значение НОМО замещенного 8-оксихинолинового металлокомплекса. Снижение значения НОМО приведет к тому, что длина волны эмиссии флуоресценции металлокомплексов была сдвинута в красную область [5].

### Заключение

Органо-неорганические люминесцентные гибридные материалы в системе  $ZnF_2$ -Liq были синтезированы соосаждением из водных растворов фторида аммония при варьировании различных условий: концентрации раствора хлорида (15,85 М и 28,81 М), концентрации Liq (0,5; 1 и 5 мас.%), порядка подачи реагентов (прямой и обратный).

Все полученные ГМ проявляли широкополосную фотолюминесценцию в области 400-700 нм при возбуждении 377 нм. Максимум спектра ФЛ смещен

в длинноволновую область относительно исходного Liq. Соосаждение прямым методом синтеза показало наилучшие результаты: порошки кристаллизуются в тетрагональной модификации  $ZnF_2$  и обладают более интенсивной люминесценцией, чем при обратном соосаждении.

Выполнено при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования,  
Госзадание FSSM-2020-0005.

### Список литературы

1. Стрекалов П. В. Люминесцентные гибридные материалы на основе органических люминофоров и фторида свинца / П.В. Стрекалов, М.Н. Маякова, К.И. Рунина, О.Б. Петрова // Цветные металлы. 2021. С.25-31
2. Runina K. I. Organo-Inorganic Luminescent Hybrid Materials Based on Lead Fluoride and Organic Phosphors / K.I. Runina, O.B. Petrova, A.V. Khomyakov, M.P. Zykova, I.C. Avetissov, M.N. Mayakova // 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL), Sozopol, Bulgaria. 2019. P. 457-460.
3. Андреева М.Ю. Получение люминесцентных гибридных материалов в системе  $PbF_2$ - $YF_3$  с (8-оксихинолятом) лития жидкофазным методом / М.Ю. Андреева, П.В. Стрекалов, М.Н. Маякова, О.Б. Петрова // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 4 (253). С. 11–14.
4. Аккузина А.А. Спектральные и люминесцентные свойства высококачественного кристаллического 8-оксихинолята лития / А.А. Аккузина, Н.Н. Козлова, А.А. Горнак, А.В. Хомяков, Е.Н. Можевитина, И.Х. Аветисов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.30, №3 (172). С.118–120.
5. Shi Y.-W. Fluorinated Alq3 derivatives with tunable optical properties / Y.-W. Shi, M.-M. Shi, J.-C. Huang, H.-Z. Chen, M. Wang, X. D. Liu, Y.-G. Ma, N. Xu and B. Yang // Chem. Commun. 2006. P. 1941-1943

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.426

Трофимова А.А., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.

**Спектрально-люминесцентные характеристики висмутгерманатных стекол с добавлением оксидов рубидия и цезия**

Трофимова Анастасия Александровна – студент, e-mail: JinHyoun@yandex.ru

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н, доцент кафедры ХТК;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры ХТК.

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

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

*Висмутгерманатные стекла обладают люминесценцией, занимающей ближний инфракрасный диапазон спектра (1000–1500 нм). Добавление щелочных модификаторов для снижения температуры синтеза и улучшения качества стекол могут существенно влиять на люминесценцию. В данной работе были исследованы спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, модифицированных оксидами рубидия и цезия.*

*Ключевые слова: висмутгерманатные стекла, модифицирование стекла, оксид рубидия, оксид цезия, люминесценция*

**Spectral characteristics of bismuth-germanate glasses with addition of rubidium and cesium oxides**

Trofimova A.A., Serkina K.S., Stepanova I.V., Runina K.I.

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

*Bismuth germanate glasses have luminescence covering the near-infrared spectral range (1000–1500 nm). The addition of alkaline modifiers to lower the synthesis temperature and improve the quality of glasses can significantly affect the luminescence. We studied the spectral-luminescent properties of bismuth-germanate glasses modified with rubidium and cesium oxides in this work.*

*Keywords: bismuth-germanate glasses, glass modification, rubidium oxide, cesium oxide, luminescence*

**Введение**

К стеклам, применяемым для лазерной генерации, предъявляют особые требования, среди них – отличное оптическое качество, одним из важнейших критериев которого является однородность. При изготовлении стекол наиболее простой способ для улучшения однородности стекла – увеличение температуры или времени выдержки расплава. На свойства висмутсодержащих материалов, обладающих люминесценцией в области 1000–1500 нм, влияет множество факторов, ключевыми из них являются состав стекла, время и температура синтеза [1, 2]. При высоких температурах или длительном времени синтеза число висмутовых активных центров (ВАЦ), ответственных за люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне, увеличивается, что приводит к появлению концентрационного тушения [3]. Поэтому гомогенизацию висмутовых стекол желательно проводить при более низкой температуре и/или меньшем времени, для чего могут использоваться щелочные модификаторы. Благодаря их применению можно значительно снизить температуру синтеза и улучшить качество стекла [4]. Влияние щелочных модификаторов на висмутгерманатные стёкла мало изучено, поэтому дальнейшие исследования в этой области относят к одной из важных задач.

**Экспериментальная часть**

Изготовлены 2 серии стекол, состав синтезированных образцов можно описать общей формулой  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{R}_2\text{O}$ , где  $x = 1-5$  мол.%,  $\text{R} = \text{Rb}$  (рубидиевая серия),  $\text{Cs}$  (цезиевая

серия). Данные оксиды щелочных металлов выбраны из-за низких температур разложения соответствующих им карбонатов (835°C для  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  и 610°C для  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) [5]. Смесь порошков оксида висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), оксида германия ( $\text{GeO}_2$ ), карбонатов рубидия или цезия ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) марки ос.ч. плавил в корундовых тиглях при 1100 °C в течение 30 минут. Расплав закаляли на воздухе, после чего готовые образцы отжигали при температуре 350 °C. Для исследований образцы изготавливали в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~1 мм. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре JASCO модели V-770 в диапазоне 190–2700 нм. Спектры люминесценции снимали на спектрометре NIR Quest 512 (Ocean Optics) с диапазоном съемки от 898 до 1731 нм. Источником возбуждения служил лазерный диод с длиной волны 520 нм.

У синтезированных стекол рубидиевой серии с концентрациями 1–4 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в объеме присутствуют пузырьки; образцы с 5 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  имеют хорошее качество, без пузырьков. Наличие дефектов в стекле объясняется довольно большой вязкостью расплава, которая уменьшается с увеличением содержания оксида висмута. Синтезированные стекла цезиевой серии имели небольшое количество пузырьков, сами образцы прозрачны. Различие в качестве серий стекол, вероятно, связано с разницей в температурах разложения карбонатов, используемых в процессе синтеза.

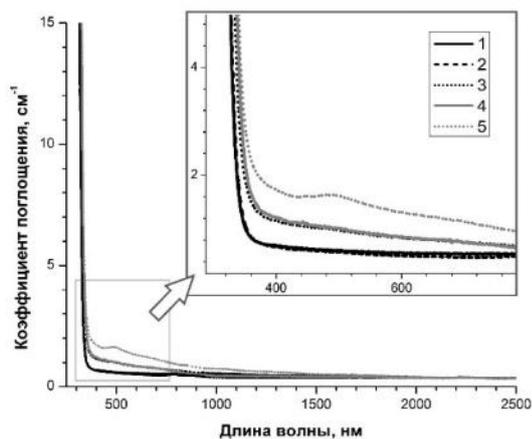


Рис. 1. Спектры поглощения стекол  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Rb}_2\text{O}$ , где  $x = 1$  — 1 мол.%; 2 — 2 мол.%; 3 — 3 мол.%; 4 — 4 мол.%; 5 — 5 мол.%

На спектрах поглощения стекол рубидиевой серии (рис. 1), содержащих 1–4 мол.% оксида висмута отсутствуют полосы поглощения в исследованном диапазоне. Постепенное увеличение интенсивности плеча поглощения в области 500 нм, характерного для висмутовых активных центров [3], наблюдается только у образца с 5 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

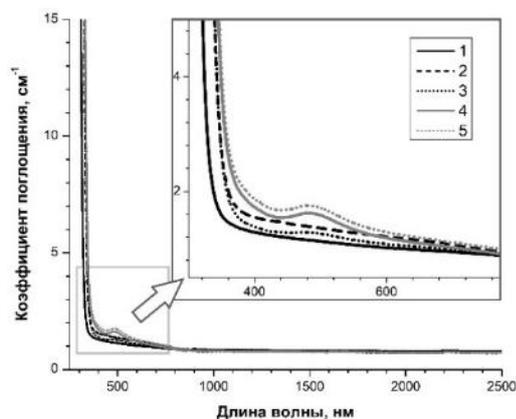


Рис. 2. Спектры поглощения стекол  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Cs}_2\text{O}$ , где  $x = 1$  — 1 мол.%; 2 — 2 мол.%; 3 — 3 мол.%; 4 — 4 мол.%; 5 — 5 мол.%

Для цезиевой серии (рис. 2) у образцов с 4 и 5 мол.% оксида висмута на спектрах поглощения имеется плечо поглощения в области 500 нм, связанное с ВАЦ [3]. Все остальные стекла прозрачны во всем исследуемом диапазоне. Коротковолновый край поглощения для исследуемых стекол лежит в области 330 нм (рис. 1, 2) и его положение для всех серий не зависит от типа модификатора, но зависит от содержания оксида висмута. Коротковолновый край поглощения сдвигается в длинноволновую область с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в стеклах.

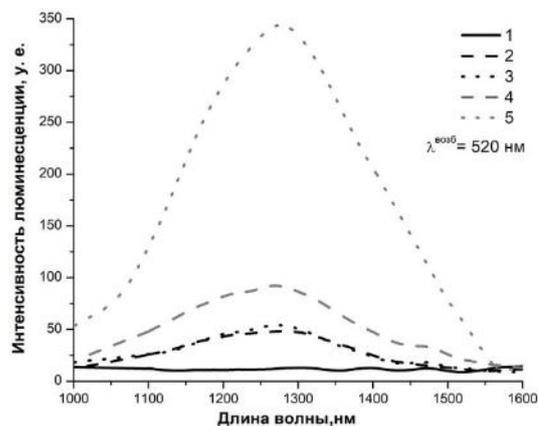


Рис. 3. Спектры ФЛ стекол  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Rb}_2\text{O}$ , где  $x = 1$  — 1 мол.%; 2 — 2 мол.%; 3 — 3 мол.%; 4 — 4 мол.%; 5 — 5 мол.%.  $\lambda_{\text{возб}} = 520$  нм

Спектры люминесценции рубидиевой и цезиевой серии при  $\lambda_{\text{возб}} = 520$  нм продемонстрированы на рис. 3, 4. На спектрах имеется широкая полоса люминесценции в области 1000–1600 нм, связанная с ВАЦ. Контур спектра фотолюминесценции (ФЛ) представлен двумя максимумами. Можно предположить, что люминесценция обусловлена двумя типами центров. Согласно [6], люминесценция в области ~1125 и ~1310 нм принадлежит ВАЦ типа  $=\text{Bi}\cdots\text{Ge}\equiv$ , а разница в положении полос объясняется наличием или отсутствием ионов алюминия во второй координационной сфере ВАЦ. В наши стекла алюминий может попадать в процессе синтеза стекла в корундовых тиглях.

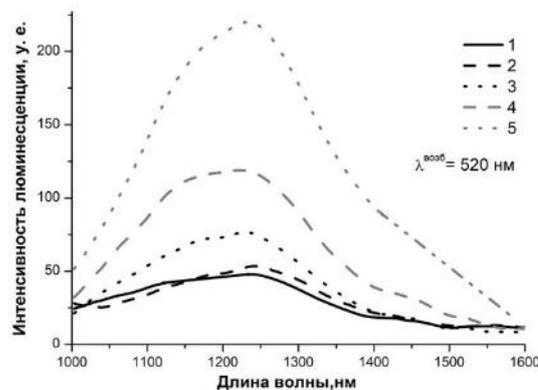


Рис. 3. Спектры ФЛ стекол  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Cs}_2\text{O}$ , где  $x = 1$  — 1 мол.%; 2 — 2 мол.%; 3 — 3 мол.%; 4 — 4 мол.%; 5 — 5 мол.%.  $\lambda_{\text{возб}} = 520$  нм

Интенсивность люминесценции в ближней ИК-области (рис. 3, 4) для обеих серий коррелирует с содержанием оксида висмута. Меньшая интенсивность ФЛ стекол цезиевой серии в сравнении с рубидиевой объясняется большей основностью цезиевых стекол. Согласно теории оптической основности Даффи [7], более высокая основность стекла способствует более высоким валентным состояниям ионов многовалентных металлов, в нашем случае висмута. Оптическая основность зависит от радиуса ионов щелочных металлов: больший радиус ионов обеспечивает более высокую

оптическую основность стекла. Поскольку висмутовые активные центры представляют собой ионы висмута с низкой валентностью в сочетании с дефектами стекла [3], повышение оптической основности способствует снижению интенсивности люминесценции в диапазоне 1000–1600 нм за счет разрушения части ВАЦ.

### Заключение

Анализ спектров поглощения и люминесценции висмутгерманатных стёкол с добавками оксидов рубидия и цезия показал, что интенсивность люминесценции в области 1000–1600 нм в первую очередь зависит от концентрации оксида висмута и в меньшей степени – от типа щелочного модификатора.

*Выполнено при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках проекта FSSM-  
2020-0005.*

### Список литературы

1. Hughes M. A., Suzuki T., Ohishi Y. Compositional dependence of the optical properties of bismuth doped

lead-aluminum-germanate glass // *Optical Materials*. 2010. V. 32. No. 9. P. 1028–1034.

2. Sanz O. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption / Sanz O., Haro-Poniatowski E., Gonzalo J., Fernandez Navarro J.M. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 761–768.

3. Dianov E. M. CW bismuth fiber laser / Dianov E. M., Dvoyrin V. V., Mashinsky V. M., Umnikov A. A., Yashkov M.V., A. N. Guryanov // *Quantum Electron*. 2005. V. 35. P. 1083–1084.

4. Tan L. Unusual anti-thermal degradation of bismuth NIR luminescence in bismuth doped lithium tantalum silicate laser glasses / Tan L., Wang L., Peng M., Xu S., Zhang Q. // *Optics Express*. 2016. V. 24. No. 16. P. 18649–18654.

5. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е издание. М.: Химия, 2000. 480 С.

6. Sokolov V. O., Plotnichenko V. G., Dianov E. M. Origin of near-IR luminescence in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses: first-principle study // *Optic Materials Express*. 2015. V. 5. P. 163–168.

7. Duffy J.A. Redox equilibria of glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 196. P. 45.

УДК 546.87

Чистяков И.С., Серкина К.С., Степанова И.В.

**Получение кристаллической фазы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  методом гетерофазного синтеза**

Чистяков Илья Сергеевич – студент; 180635@muctr.ru

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

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

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

*В статье рассмотрено получение фазы германозэлитина с помощью метода гетерофазного синтеза. Были синтезированы образцы из нестехиометрической шихты, где часть оксида висмута замещена элементарным висмутом, при температуре 797°C. По данным рентгенофазового анализа был подобран оптимальный состав шихты и время ее синтеза для получения монофазы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .*

*Ключевые слова: германозэлитин, германат висмута, нестехиометрическая шихта, гетерофазный синтез*

**Preparation of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystalline phase by heterophase synthesis**

Chistyakov I.S., Serkina K. S., Stepanova I.V.

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

*The article discusses the production of the germanoeulityte phase by the heterophase synthesis method. Samples of non-stoichiometric charge, where part of bismuth oxide was replaced to elementary Bi were synthesized at 797°C. According to X-ray diffraction data the optimal composition of the charge and the time of its synthesis were selected to obtain the  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  single-phase.*

*Key words: germanoeulityte, bismuth germanate, non-stoichiometric charge, heterophase synthesis*

**Введение**

Одной из перспективных и активно используемых оксидных систем является квазибинарная система  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  [1], в которой существует множество кристаллических фаз. Среди них можно выделить и исследуемую в статье фазу эвлитина  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , чьи достоинства заключаются в хороших скинтилляционных характеристиках, и фазу силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , выделяющуюся своими высокими значениями электрооптических коэффициентов, и кристаллы фаз со структурой бенитоита  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ , обладающие сильным фотоупругим эффектом, и кристаллы со структурой Ауревиллиуса  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , известные своими сегнетоэлектрическими свойствами.

В научной литературе к настоящему времени описаны различные способы получения германозэлитина. Например, в работе [2] показан синтез  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  охлаждением расплавленной при 1170°C стехиометрической смеси оксидов висмута и германия. Решающую роль в таком способе играет температура и скорость охлаждения, поэтому полученный расплав охлаждали в две стадии с разной скоростью. Другим примером может служить получение эвлитина с помощью гидротермального метода в статье [3], где порошки оксидов висмута и германия смешивали в стехиометрическом соотношении, увлажняли водой и выдерживали в автоклаве при температуре 220–230°C до 6 часов. Содержание  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в конечном продукте достигало 80%. В работе [4] показан пример гетерофазного синтеза из висмут-германатной шихты. Смесь порошков оксида висмута, оксида германия и элементарного висмута нагревали в кварцевом реакторе до 280°C, а затем в кислородной

атмосфере до температуры 700°C, при которой начиналось спекание частиц шихты в крупные фрагменты. Максимальное содержание эвлитина в пробе не превышало 15 масс. %.

Наиболее похожими к показанному в действующей статье способу получения германозэлитина являются работы [5] и [6]. В них описаны синтезы из шихты двух нестехиометрических составов с общими формулами  $40[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2x\text{Bi}] - 60\text{GeO}_2$  и  $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2x\text{Bi}] - 50\text{GeO}_2$ . Частичная замена  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на элементарный Bi создавала избыток висмута в шихте. Наибольший выход фазы германозэлитина (66,5 масс. %) был достигнут при спекании смеси компонентов при 770°C из шихты состава  $40[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2x\text{Bi}] - 60\text{GeO}_2$  с мольной долей  $x = 0,1$ . Таким образом, можно предположить, что создание нестехиометрии шихты (избыток висмута) позволяет проводить синтез при пониженных температурах с достаточно высоким выходом искомой фазы.

**Экспериментальная часть**

В качестве исходных компонентов использовали оксид висмута (III), оксид германия и гранулированный элементарный висмут. В качестве нестехиометрической шихты был выбран состав  $40[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2x\text{Bi}] - 60\text{GeO}_2$ , где мольная доля  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ . Как было сказано ранее, частичная замена оксида висмута на элементарный висмут ведёт к смещению состава шихты в область избытка висмута относительно линии квазибинарного разреза  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  (рис. 1).

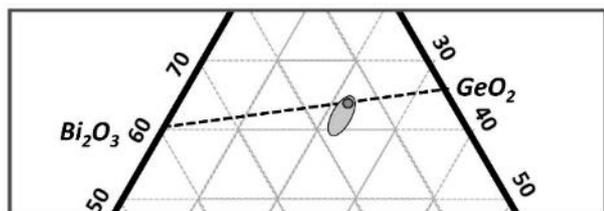


Рис. 1. Схематическое изображение области выбранных составов шихты в системе Bi–Ge–O.

Рассчитанные навески исходных веществ взвешивали на электронных весах марки А-160А с точностью  $\pm 0,0001$  г. Смесь порошков помещали в корундовый тигель и спекали в течение 24 часов с двумя промежуточными перетираниями спёка в муфельной печи ПМ-12 при температуре  $797^\circ\text{C}$ . Температура плавления исходных оксидов [7] выше выбранной температуры синтеза, поэтому они остаются в твердой фазе. Температура плавления элементарного висмута равна  $271,4^\circ\text{C}$  [7], поэтому Bi при температуре  $797^\circ\text{C}$  находится в жидкой фазе, и процесс синтеза является гетерофазным.

Анализ структуры полученных составов был проведён с помощью рентгеновского дифрактометра Inel Equinox-2000 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), на порошковых препаратах в интервале углов  $2\theta$  от  $10$  до  $80^\circ$ . Для сравнения результатов полученные дифрактограммы обрабатывали с использованием карточек соединений из базы данных PCPDFWIN.

Первую серию составов спекали в открытых корундовых тиглях. Результаты рентгенофазового анализа (Таблица 1) показали, что искомая фаза  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  образуется во всех образцах, однако

наибольшее её количество находится в составах при  $x = 0,4$  и  $0,5$ . В образцах, начиная с  $x = 0,2$ , устойчиво существует вторая фаза  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . При  $x = 0,1$  в продукте синтеза дополнительно присутствует фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , но по мере увеличения мольной доли её содержание значительно уменьшается. Известно, что элементарный висмут начинает окисляться кислородом воздуха при температурах выше  $320^\circ\text{C}$  [8]. Можно предположить, что в открытых тиглях в процессе синтеза происходит активный процесс окисления висмута, что, в свою очередь, сдвигает исходные составы с избытком висмута обратно к линии квазибинарного разреза  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ , нарушая начальную нестехиометрию шихты.

Вторую серию составов спекали в закрытых корундовых тиглях, чтобы предотвратить реакцию окисления элементарного висмута. Фаза  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  присутствует в большом количестве во всех образцах второй серии (Таблица 1). Также можно отметить, что составы продукта, в основном, отличаются только количеством примеси  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Наилучший результат был достигнут для  $x = 0,2$ , где количество примесной фазы минимально ( $3,7\%$ ). Похожий результат по фазовому составу получали в работе [6] спеканием шихты с избытком висмута при температуре  $770^\circ\text{C}$  и объясняли его существованием области бивариантного равновесия между  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в тройной системе Bi–Ge–O при этой температуре.

Увеличение времени синтеза шихты ( $x = 0,2$ ) с 24 ч до 36 ч привело к образованию беспримесной фазы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в образце (рис. 2).

Таблица 1. Содержание кристаллических фаз в синтезированных образцах

| Состав шихты  |                 | Кристаллические фазы  |  |
|---|-----------------|---|--|
| $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}[\text{Bi}]_2\text{--GeO}_2$ | $x(2\text{Bi})$ | открытые тигли  | закрытые тигли   |
| 40-0-60   | 0               | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$<br>$\beta\text{-GeO}_2$   | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$                   |
| 38-2-60   | 0,05            | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$<br>$\beta\text{-GeO}_2$  | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$                   |
| 36-4-60   | 0,1             | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$<br>$\beta\text{-GeO}_2$<br>$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$<br>$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$                   |
| 32-8-60   | 0,2             | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$                   |
| 28-12-60  | 0,3             | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$                   |
| 24-16-60  | 0,4             | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$                   |
| 20-20-60  | 0,5             | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  | $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$<br>$\text{GeO}_2$ |

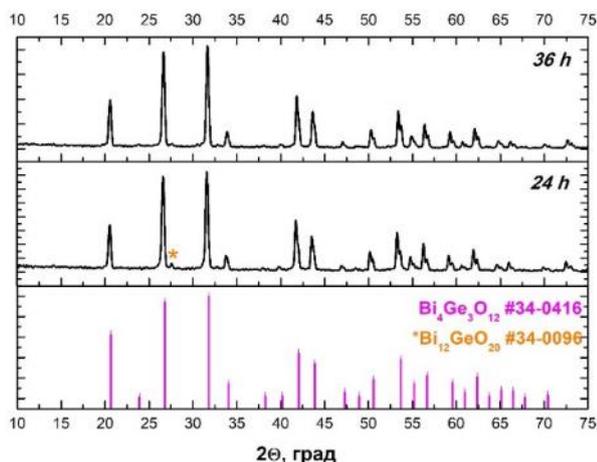


Рис. 2. Сравнение результатов РФА для составов шихты  $40[(0,8\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,4\text{Bi}) - 60\text{GeO}_2]$ :  $t = 24$  и  $36$  ч

Сравнение результатов РФА порошков, полученных из шихты при  $x = 0,2$  в течение 24 и 36 ч, показало, что при дальнейшем спекании слабые пики  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  на дифрактограмме исчезают. Следовательно, увеличение продолжительности синтеза способствует оптимизации фазового состава конечного продукта.

### Заключение

Методом гетерофазного синтеза в различных условиях из шихты состава  $40[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2x\text{Bi}] - 60\text{GeO}_2$  (при  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) были получены образцы кристаллических фаз в системе  $\text{Bi}-\text{Ge}-\text{O}$ . Фазу германозелитина  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  без примеси других фаз удалось получить из шихты нестехиометрического состава  $40[(0,8\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,4\text{Bi}) - 60\text{GeO}_2]$ , синтезированной в закрытом тигле в течение 36 часов при температуре  $797^\circ\text{C}$ . Предложенный в данной работе метод гетерофазного синтеза фазы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  имеет важные преимущества по сравнению с другими известными методами: относительно низкие температуры синтеза, отсутствие агрессивных расплавов и простота технологических операций.

### Список литературы

1. Жереб В. П. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$  при различных условиях охлаждения / Жереб В. П., Бермешев Т. В., Каргин Ю. Ф., Мазурова Е. В., Денисов В. М. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, №7. С. 782–792.
2. Способ получения германата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : пат. 2654946 Рос. Федерация № 2017135731; заявл. 05.10.2017; опубл. 23.05.2018, Бюл. N 15. 10 С. / Бермешев Т.В., Жереб В.П.
3. Михайлов К. Ю. Совершенствование ортогерманат-висмутового скнтиллятора для ядерно-физических исследований / Михайлов К. Ю., Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И., Минина А. В., Бохонов Б. Б., Толочко Б. П. // Известия высших учебных заведений: Физика. 2011. №1/3. С.91–95.
4. Новосёлов И. И. Синтез оксидной висмут-германиевой шихты для выращивания кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  / Новосёлов И. И., Макаров И. В., Федотов В. А., Иванникова Н. В., Шубин Ю. В. // Неорганические материалы. 2013. Том 49. № 4. С. 429–433.
5. Королёв Г. М., Гуслистов М. И., Степанова И. В. Синтез кристаллических фаз в системе висмут-германий-кислород // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. №4. С. 25–27.
6. Королёв Г. М., Степанова И. В. Синтез кристаллических фаз в системе висмут-германий-кислород с избытком висмута // Инновационный потенциал развития общества: взгляд молодых учёных, сборник научных статей. Курск. 1 декабря 2020 года, Т. 2, С. 363–366.
7. Ефимов А. И. Свойства неорганических соединений / Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. // Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 С.
8. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Издательство СО РАН. 2001. 360 С.

УДК 666.1.001.5/117.4

Оганесян С.С., Серкина К.С., Степанова И.В.

**Химическая устойчивость стекол на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$** Оганесян Софья Самвеловна – студент; [sofia.oganesyan@gmail.com](mailto:sofia.oganesyan@gmail.com)

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

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

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

*В статье рассмотрено влияние химического состава на влаго- и кислотоустойчивость стекол на основе оксидов висмута и германия. Исследованы серии висмутгерманатных стекол с разным соотношением исходных оксидов, а также стекла с добавками элементарного висмута или оксида натрия.*

*Ключевые слова: стекло, оксид висмута, оксид германия, химическая устойчивость*

**Chemical stability of glass based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$** 

Oganesyan S.S., Serkina K.S., Stepanova I.V.

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

*The article considers the influence of the chemical composition on the moisture and acid resistance of glasses based on bismuth and germanium oxides. Series of bismuth germanate glasses with different ratios of initial oxides, as well as glasses with additions of elemental bismuth or sodium oxide, were studied.*

*Key words: glass, bismuth oxide, germanium oxide, chemical stability*

**Введение**

Висмутгерманатные стекла, являясь перспективным материалом для волоконной техники [1], должны обладать рядом свойств, необходимых для обеспечения непрерывной работы устройств. В процессе службы стекло подвергается воздействию различных внешних факторов: влажного воздуха, воды или углекислой кислоты [2]. Химическая устойчивость стекла заключается в способности противостоять разрушающему действию окружающей среды на его полированную поверхность. Состав стекла может обеспечивать набор функциональных свойств, полезных для различных технологий, но если стекло при этом обладает низкой химической устойчивостью, то его практическая пригодность снижается. Разрушение поверхности стекла может происходить в процессе эксплуатации или во время хранения под действием водяных конденсатов, образующихся на поверхности из-за изменений влажности и температуры.

Знание о склонности стекол к разрушению крайне важно для хранения и эксплуатации оптических приборов. В частности, для конструктивно незакрытых частей оптических приборов допускается использование только определенных марок химически устойчивых стекол. С целью стандартизации химической устойчивости стекол были разработаны специальные методы испытаний [3].

**Экспериментальная часть**

Исследование химической устойчивости трех серий стекол на основе оксида висмута и оксида

германия проводили, основываясь на государственном стандарте (ГОСТ) 13917-92 «Материалы оптические. Методы определения химической устойчивости. Группы химической устойчивости» [3]. Исследуемые стекла без различных добавок содержат от 5 до 20 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , их состав описывается формулой  $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(100-x)GeO}_2$ . В качестве добавок использовали: элементарный висмут (Bi), частично замещающий  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , в количестве 0,05 мол.% ( $0,95x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-0,05[Bi]}_2\text{-(100-x)GeO}_2$ ), или оксид натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), частично замещающий  $\text{GeO}_2$  в количестве 10 мол.% ( $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(90-x)GeO}_2\text{-10Na}_2\text{O}$ ). Все стекла были получены синтезом в одинаковых условиях: температура расплава  $1100^\circ\text{C}$ , время выдержки расплава 30 минут, отлив на подложку.

В таблице 1 представлены четыре группы устойчивости к воздействию влажной атмосферы, на которые разделяют стекла в зависимости от длительности разрушающего воздействия на поверхность. Признаками разрушения рабочей поверхности образца несиликатного стекла в соответствии с ГОСТ 13917-92 являются: помутнение всей поверхности, появление радужной окраски, образование равномерного налета в виде точек и пятен из капелек или кристалликов, скопление микротрещин на поверхности, появление капельного налета; у некоторых образцов стекол поверхность может становиться липкой.

Таблица 1. Группы химической устойчивости к воздействию влажной атмосферы [3]

| Группа устойчивости к воздействию влажной атмосферы | Длительность воздействия, ч | Температура, $^\circ\text{C}$ | Влажность, % | Результат просмотра поверхности |
|---|-----------------------------|-------------------------------|--------------|---------------------------------|
| А   | 20                          | 60                            | 85           | Признаков разрушения нет        |
| Б   | 20                          |                               |              | Признаки разрушения имеются     |
| В   | 5                           |                               |              |                                 |
| Г   | 2                           |                               |              |                                 |

Для определения устойчивости стекол к воздействию влажной атмосферы свежеполированные образцы выдерживали в воздушной среде при постоянных значениях температуры и влажности в специальной камере (рис. 1). После испытаний поверхность стекол просматривали под микроскопом МИИ-4.

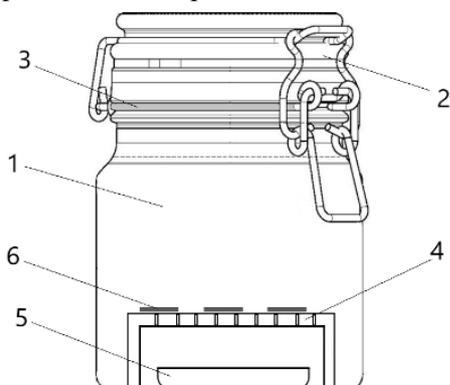


Рис. 1. Схема камеры для проведения испытаний на устойчивость к воздействию влажной атмосферы: 1 – камера, 2 – крышка с бугельным замком, 3 – резиновая прокладка, 4 – держатель образцов, 5 – чаша для перенасыщенного водного раствора  $MgSO_4$ , 6 – образцы стекла.

В ходе проведенных испытаний на устойчивость к воздействию влажной атмосферы все образцы

находились в испытательной камере в течение 20 часов. Выявлено, что поверхности большинства исследуемых стекол не подверглись разрушению, и стекла относятся к группе А. Исключение составили образцы всех трех серий, содержащие 5 мол.%  $Bi_2O_3$ : на их поверхности были обнаружены скопления микротрещин, следовательно, эти образцы соответствуют группе Б. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что увеличение содержания оксида висмута улучшает способность стекол противостоять разрушающему действию влажной атмосферы.

При определении кислотоустойчивости стекол на половину площади свежеполированной очищенной поверхности стекла наносили защитный слой этилацетатного лака, формируя четкую ровную границу с незащищенной половиной поверхности. Защитный слой подсушивали в течение 1 ч под электролампой, затем подготовленные для испытаний стекла погружали в реагент. Наличие или отсутствие разрушений на поверхности оценивали с помощью микроскопа Альтами ПОЛАР-3, работающего в режиме отражения, дополнительно для увеличения контрастности изображения использовали желтый светофильтр. На основании ГОСТ 13917-92 в зависимости от длительности воздействия и типа реагента стекла могут быть разделены на шесть групп кислотоустойчивости (табл. 2).

Таблица 2. Группы кислотоустойчивости стекол [3]

| Группа кислотоустойчивости | Длительность воздействия, мин | Реагент                       | Результат просмотра поверхности |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1                          | 300                           | 0,1М раствор уксусной кислоты | Признаков разрушения нет        |
| 2                          | От 60 до 300                  |                               | Признаки разрушения имеются     |
| 3                          | От 15 до 60                   |                               | Признаки разрушения имеются     |
| 4                          | До 15                         | Дистиллированная вода         | Признаков разрушения нет        |
| 5                          | От 15 до 60                   |                               | Признаки разрушения имеются     |
| 6                          | До 15                         |                               | Признаки разрушения имеются     |

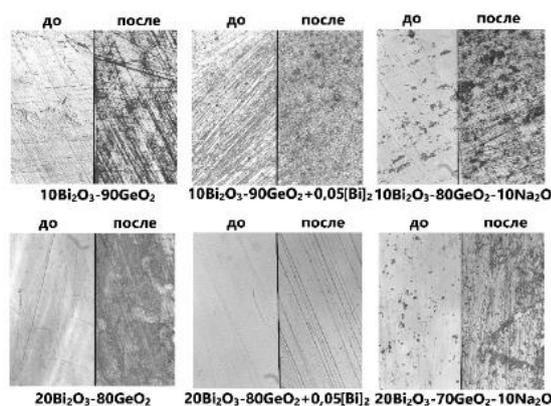


Рис. 2. Полученное изображение поверхности образцов в микроскоп Альтами ПОЛАР-3 после первого этапа испытаний (увеличение  $\times 100$ ).

Первый этап испытаний на кислотоустойчивость включал в себя погружение образцов в 0,1М раствор уксусной кислоты в течение 15 минут. Исследование поверхности образцов после первого этапа испытаний (рис. 2), показало, что группа испытуемых образцов имеет 4 или ниже класс кислотоустойчивости. При

сравнении степени повреждения поверхности в зависимости от состава стекол можно сделать вывод, что увеличение содержания висмута в стекле ( $Bi_2O_3$  или  $Bi$ ) способствует повышению их устойчивости к воздействию кислот.

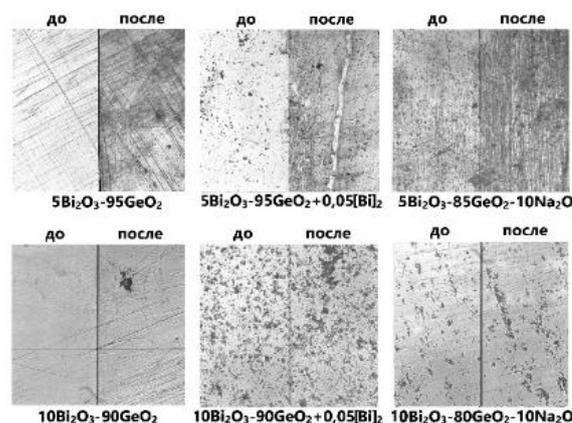


Рис. 3. Полученное изображение поверхности образцов в микроскоп Альтами ПОЛАР-3 после третьего этапа испытаний (увеличение  $\times 100$ ).

Дальнейшие испытания проводили с дистиллированной водой, применяемой в качестве реагента. Погружение образцов в дистиллированную воду при температуре 50°C в течение 15 минут (второй этап испытаний) не привело к изменению поверхности образцов, следовательно, их группа кислотоустойчивости выше шестого. Для точной классификации исследуемых образцов по группам кислотоустойчивости на третьем этапе испытаний суммарное время воздействия дистиллированной воды ( $t = 50^\circ\text{C}$ ) на поверхность стекол было

увеличено до 60 мин. После проведения третьего этапа испытания (рис. 3) разрушения на поверхности наблюдали только у образцов, содержащих 5 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , что соответствует 5 группе кислотоустойчивости. Стекла с 10–20 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  отнесены к 4 классу кислотоустойчивости.

В таблице 3 представлены обобщенные результаты проведенных испытаний с указанием групп влаго- и кислотоустойчивости исследуемых стекол.

Таблица 3. Результаты исследования химической устойчивости стекол

| Состав стекла                               | $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$ |    |    |    | $0,95x\text{Bi}_2\text{O}_3-0,05[\text{Bi}]_2-(100-x)\text{GeO}_2$ |    |    |    | $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(90-x)\text{GeO}_2-10\text{Na}_2\text{O}$ |    |    |    |
|---|--|----|----|----|--|----|----|----|---|----|----|----|
| Содержание $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ , мол.% | 5  | 10 | 15 | 20 | 5  | 10 | 15 | 20 | 5   | 10 | 15 | 20 |
| Группа влагоустойчивости                    | Б  | А  | А  | А  | Б  | А  | А  | А  | Б   | А  | А  | А  |
| Группа кислотоустойчивости                  | 5  | 4  | 4  | 4  | 5  | 4  | 4  | 4  | 5   | 4  | 4  | 4  |

### Заключение

Исследование химической устойчивости стекол на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  показало, что увеличение содержания висмута в стекле ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  или элементарного  $\text{Bi}$ ) значительно улучшает способность стекол противостоять разрушающему действию влажной атмосферы или кислот.

### Список литературы

1. Пыненков А. А. ИК люминесценция в легированных висмутом германатных стеклах и

волоконных световодах / Пыненков А. А., Фирстов С. В., Панов А. А., Фирстова Е. Г., Нищев К. Н., Буфетов И. А., Дианов Е. М. // Квантовая электроника. 2013. Т. 43, № 2. С. 174–176.

2. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.

3. ГОСТ 13917-92 Материалы оптические. Методы определения химической устойчивости. Группы химической устойчивости. Введ. 01.07.93. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1992. 15 с.

УДК 532. 53.05:532.5.011

Костиков В.А., Нефедов О.А., Довнарлович А.Д., Аветисов И.Х.

**Анализ процесса массопереноса при выращивании кристаллов из расплава, активированного низкочастотными вибрациями**Костиков Владимир Анатольевич – ассистент кафедры информационных компьютерных технологий [kostikov.v.a@muctr.ru](mailto:kostikov.v.a@muctr.ru);Нефедов Олег Александрович – ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов [aroled@mail.ru](mailto:aroled@mail.ru);Довнарлович Алексей Денисович аспирант кафедры химии и технологии кристаллов; [dovnarovich.a.d@muctr.ru](mailto:dovnarovich.a.d@muctr.ru);Аветисов Игорь Христофорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов; [avetisov.i.k@muctr.ru](mailto:avetisov.i.k@muctr.ru).

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

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

*Проведено численное моделирование воздействия колебательного перемещения диска, погруженного в модельную жидкую фазу (расплав германия) с целью выявления зависимости между колебательными параметрами и геометрии диска на характер возникающих в жидкости течений. Получена зависимость средней скорости течения жидкой фазы вдоль оси тигля от амплитуды и частоты колебаний. Показано, что при превышении критической интенсивности  $I_{cr}$  изменяется характер потока, и возникает контролируемое вихревое течение.*

*Ключевые слова:* численное моделирование, германий, аксиальные низкочастотные вибрации, массоперенос.

**Analysis of the mass transfer process when growing crystals from a melt activated by low-frequency vibrations**

Kostikov V.A., Nefedov O.A., Dovnarovich A.D., Avetissov I.Ch.

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

*Numerical simulation of the effect of vibrational displacement of a disk submerged in a model liquid (germanium melt) has been carried out in order to identify the relationship between the vibrational parameters and the geometry of the disk on the nature of the flows arising in the liquid. The dependence of average melt flow velocity along the crucible axis on the amplitude and frequency of oscillations has been obtained. We found out that when the critical intensity  $I_{cr}$  was exceeded, the flow pattern changed, and a controlled vortex flow occurred.*

*Keywords:* numerical modeling, germanium, axial low-frequency vibrations, mass transfer.

**Введение**

Метод аксиальных низкочастотных вибраций на сегодняшний день опробован для выращивания различных монокристаллов, которые выращивают разными методами [1,2]. Вибрационное воздействие на жидкую фазу через погруженный в него гармонически осциллирующий диск позволяет эффективнее контролировать форму фронта кристаллизации, однако остается открытым вопрос как изменение параметров вводимых вибраций влияют на создаваемые ими потоки жидкой фазы. Исследование данного процесса в изотермическом приближении позволит установить корреляционные взаимосвязи между скоростью потоков жидкой фазы  $v_{aver}$  и интенсивностью вибрационного воздействия  $I$ .

**Экспериментальная часть**

Численное моделирование производилось в двумерном осесимметричном нестационарном приближении, сеточная модель конвекционной ячейки представлена на рис. 1. Сеточная модель включала в себя 186 тыс. расчетных ячеек с измельчением в области движения диска. В основу модели легло уравнение Навье-Стокса, дополненное уравнением непрерывности, в изотермическом приближении:

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \vec{v}; \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0; \quad (2)$$

$$T = \text{const}, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность,  $\vec{v}$  – поле скорости,  $p$  – давление,  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости,  $\vec{g}$  – ускорение свободного падения,  $T$  – температура.

Внешние граничные условия модели заданы постоянной температурой (3) и нулевым вектором скорости расплава:

$$\vec{v} = 0 \quad (4)$$

Граничные условия на диске задаются постоянной температурой (3), нулевой скоростью расплава по направлению  $x$ , и уравнением гармонического осциллятора – вдоль оси  $y$ :

$$v_x = 0; \quad (5)$$

$$v_y = A\omega \cdot \cos(\omega t); \quad (6)$$

$$\omega = 2\pi f; \quad (7)$$

где  $A$  – амплитуда колебаний,  $\omega$  – угловая частота колебаний,  $f$  – частота колебаний.

Набор уравнений (1) – (7) позволяет смоделировать движение ламинарной ньютоновской несжимаемой жидкости, что является достаточно точным приближением для большинства расплавов [3]. Дискретизация модели производилась методом конечных объемов, дискретизация переменных – схемой второго порядка, дискретизация по времени – схемой первого порядка, градиенты в ячейках уточнялись через метод наименьших квадратов. Решение системы производилось итерационным методом Гаусса-Зейделя. Перемещение диска сопровождалось моделью динамической сетки.

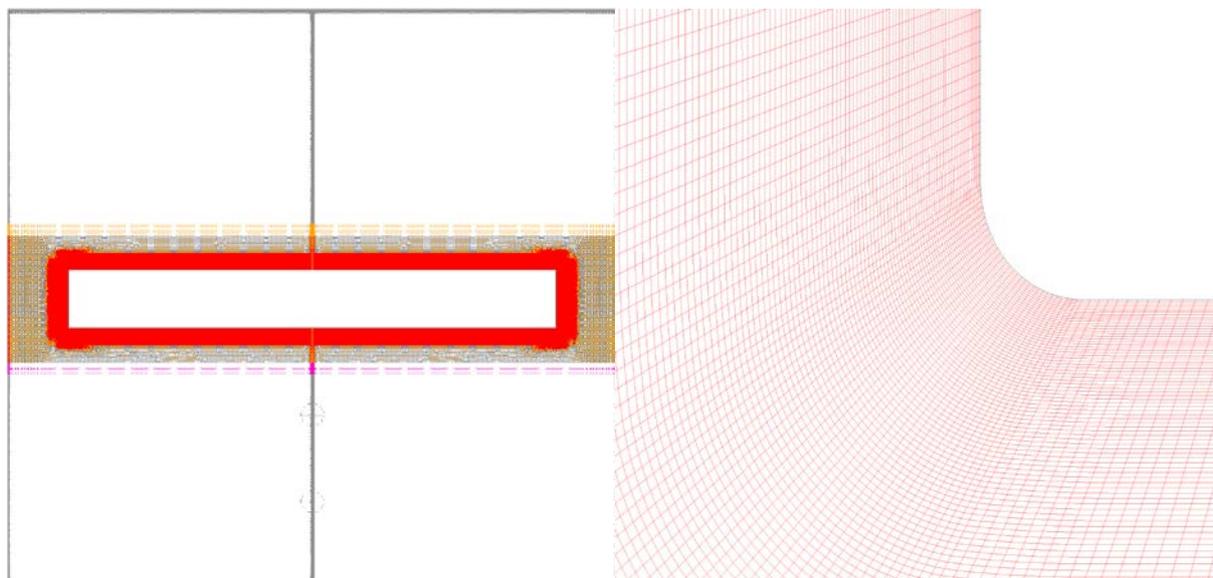


Рис. 1. Сеточная модель вибрационного диска, погруженного в модельную жидкость.

В качестве модельной жидкой фазы был выбран расплав германия, физические свойства которого приведены в табл. 1 [4]. Геометрия осциллирующего диска задается тремя основными величинами: диаметром  $d$ , толщиной  $t$  и радиусом скругления кромки  $г$ . Диаметр и толщина диска выбираются, исходя из решения задачи тепломассопереноса применительно к процессу выращивания кристалла заданного диаметра, а также из возможности обеспечить гармонические колебания в зависимости от вязкости жидкой фазы. Радиус скругления, однако, является еще одним параметром, влияющим на скорость потока. Геометрические размеры диска, а также интервалы амплитуды и частоты колебаний представлены в табл. 2.

Таблица 1. Физические свойства расплава германия.

| Свойство              | Значение                  |
|-----------------------|---------------------------|
| Плотность             | 5490 кг/м <sup>3</sup>    |
| Динамическая вязкость | $7.14 \cdot 10^{-4}$ Па с |

Таблица 2. Геометрические размеры и параметры численной модели

| Свойство                             | Значение                |
|--------------------------------------|-------------------------|
| Диаметр диска                        | 40 мм                   |
| Толщина диска                        | 10 мм                   |
| Радиус скругления кромки             | 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8 мм. |
| Расстояние от диска до нижней стенки | 45 мм                   |
| Полная высота расплава               | 100 мм                  |
| Амплитуда колебаний диска            | 50 – 140 мкм            |
| Частота колебаний                    | 15 – 30 Гц              |

Были проведены серии расчетов при различной амплитуде, частоте и радиусе скругления кромки. С целью проверки качества численного решения для одного из режимов был проведён дополнительный уточняющий расчёт на измельчённой вдвое сетке (745 тыс. расчетных ячеек), при этом шаг по времени был уменьшен в пять раз, что требуется в связи с

использованием для интегрирования по времени схемы первого порядка точности и дополнительными погрешностями, вносимыми механизмом динамических сеток. На уточнённой модели мы не обнаружили значимых изменений в характеристиках течения расплава (~ 1%), что подтверждает точность данных, полученных на исходной сетке.

Поле скоростей при фиксированном значении частоты и амплитуды, представлено на рис. 2. Опишем механизм возникшего течения: при перемещении диска вниз избыточная масса жидкости в нижней части камеры должна начать вымещаться вверх в силу несжимаемости потока. Максимальная скорость движения жидкости достигается возле кромки диска, и при обтекании в очень большом резервуаре, где расстояние от диска до стенки камеры велико, поток будет свободно огибать диск, образуя одну конвекционную ячейку. В случае, когда расстояние между диском и стенкой невелико, образовать одну непрерывную ячейку возможно только при медленном движении диска, когда жидкость успевает возместить «расширение», создаваемой смещением диска за счет массы, поступающей из вытесняемой части. При превышении некоей величины, которую мы назовем интенсивностью  $I$ , наступает момент, когда единая конвекционная ячейка разбивается на две, и возникают первичные и вторичные вихри. Первичный вихрь возникает в пространстве между диском и стенкой, а вторичный – в объеме расплава под и над диском. При этом картина течения как бы зеркально отражается относительно средней линии, проведенной через ось  $x$ . Именно такая картина течений и отражена на рис. 2. Такое течение характеризуется тем, что оно разбивает поле скорости на верхнее и нижнее, которые взаимодействуют друг с другом только по средней линии (границе контакта), а, следовательно, изменение других параметров, например температуры в политермическом режиме, будет происходить медленнее (то есть будет компенсироваться термогравитационный вклад в

течение), что крайне полезно в процессе выращивания кристаллов для управления формой фронта кристаллизации.

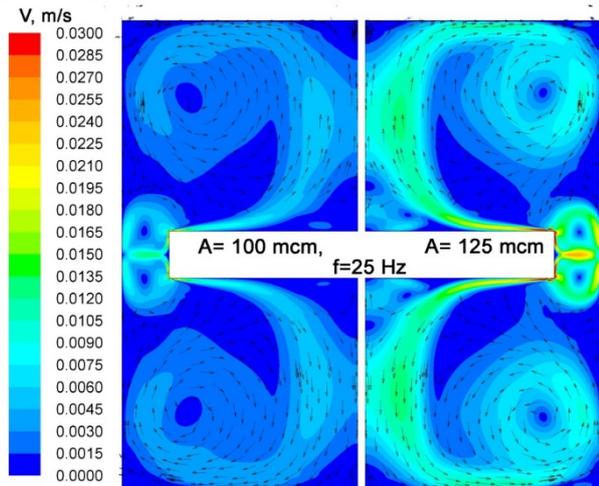


Рис. 2. Поле скорости в расплаве германия при частоте колебаний 25 Гц и амплитуде колебаний 100 мкм (слева) и 125 мкм (справа).

Установлено, что зависимость средней скорости расплава вдоль оси тигля от параметров является нелинейной: она пропорциональна кубу амплитуды и квадрату частоты ( $v_{aver} \sim A^3 f^2$ ). Полученная величина является интенсивностью колебаний  $I = A^3 f^2$ .

На зависимости средней скорости потока от интенсивности при различных значениях амплитуды и частоты колебаний и радиусе скругления кромки 0,1 мм можно видеть (рис. 3), что средняя скорость потока становится равной нулю при  $I_{cr} = 0,2$ . Это и является критическим условием перехода расплава от одной неразрывной конвекционной ячейки к двум при выбранной геометрии диска. Зависимость  $v_{aver} \sim A^3 f^2$  сохраняется при увеличении радиуса скругления кромки диска, однако средняя скорость падает обратно пропорционально радиусу скругления, взятой в некоторой степени ( $v_{aver} \sim 1/r^n$ ) при постоянном значении интенсивности. Можно утверждать, что полученная регрессия при увеличении радиуса скругления смещается вниз, тем самым увеличивая критическое значение интенсивности вибрационного движения, требуемого для разбиения конвекционной ячейки. Результаты расчета при различных параметрах представлены в табл. 3.

Таблица 3. Расчетные значения средней скорости движения расплава германия при фиксированных параметрах.

| г, мм | A, мкм | f, Гц | $v_{avg}$ , мм/с |
|-------|--------|-------|------------------|
| 0.1   | 80     | 25    | 1.4851122        |
| 0.1   | 100    | 20    | 2.0666791        |
| 0.1   | 100    | 25    | 3.8046059        |
| 0.1   | 110    | 20    | 3.3317755        |
| 0.1   | 110    | 25    | 6.1590839        |
| 0.1   | 110    | 30    | 9.3790181        |
| 0.1   | 125    | 25    | 9.4175795        |
| 0.2   | 100    | 25    | 1.9296483        |

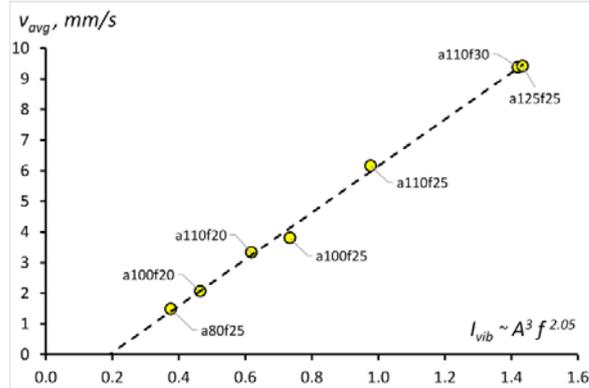


Рис. 3. Зависимость средней скорости движения расплава германия от интенсивности колебаний. Пунктирной линией отображена линейная регрессия

$$v_{aver} = 7.6126 \cdot I - 1.4593$$

### Заключение

Выполнено численное моделирование воздействия колебательного движения диска на движение модельной жидкости (расплава германия). Установлено, что средняя скорость движения расплава вдоль центральной оси пропорциональна интенсивности колебаний, которая представлена степенной функцией от амплитуды и частоты колебания диска  $I = A^3 f^2$ . Расчетные точки были аппроксимированы уравнением линейной регрессии, и установлено, что существует критическое значение интенсивности  $I_{cr}$ , при котором происходит изменение характера течения жидкости с возникновением первичного и вторичного вихревого течения. Величина критической интенсивности будет зависеть как от геометрии установки, так и от радиуса скругления вибрационного диска. Уточнение модели в различной геометрии, а также в различных модельных жидкостях представляет особый интерес для будущих исследований.

Выполнено при финансовой поддержке

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории «Лаборатория технологий веществ электронной чистоты», проект FSSM-2022-0005.

### Список литературы

1. I.Ch. Avetissov, A.P. Sadovskii, E.A. Sukhanova, G.Yu. Orlova, I.A. Belogorokhov, E.V. Zharikov. Perfection of NaNO<sub>3</sub> single crystals grown by axial vibrational control technique in Czochralski configuration // Journal of Crystal Growth. 2012. V. 360. P. 167-171.
2. I. Kh. Avetisov, A. Yu. Mel'kov, A. Yu. Zinov'ev, E. V. Zharikov. Growth of Nonstoichiometric PbTe Crystals by the Vertical Bridgman Method Using the Axial-Vibration Control Technique // Crystallography Reports. 2005. V. 50, I. 1. P. 172.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. том VI. Гидродинамика // М: Наука. – 1986.
4. M.H. Tavakoli, E.K. Renani, M. Honarmandnia, M. Ezheyan. Computational analysis of heat transfer, thermal stress and dislocation density during resistively Czochralski growth of germanium single crystal // Journal of Crystal Growth. 2018. V. 483. P. 125-133

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)  
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVII**

**№ 13 (275)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9