

Федеральное агентство научных организаций  
Российская академия наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук



ИХС РАН – 80 ЛЕТ

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Санкт-Петербург  
2016

УДК 546

**ИХС РАН — 80 лет. Современные проблемы неорганической химии.** Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб., «Арт-Экспресс», 2016. — 340 с., с илл.

Составители:

*К.х.н. Т.А.Цыганова, д.х.н. А.Е. Лапшин, к.х.н. Н.И. Нестерчук,*

Издание посвящено 80-летию Институту химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН – один из ключевых химических институтов СССР и России, крупнейший, ведущий институт Северо-Запада в области неорганической химии и материаловедения, на научной базе которого создана отечественная оптико-механическая промышленность, как важная отрасль народного хозяйства и обороны страны.

В предлагаемом сборнике представлен обзор научных направлений, актуальных в настоящее время и отражающих широкий спектр исследований в области неорганической химии. Особое внимание уделено работам, проводимым в ИХС РАН.

*Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-20046-г)*

ISBN: 978-5-4391-0197-9

© ИХС РАН, 2016

© Коллектив авторов, 2016

© «Арт-Экспресс», 2016

## Содержание

<i>Введение</i> .....	5
<i>В. Я. Шевченко. Что такое химическое вещество и как оно образуется?</i> .....	11
<i>А. Е. Лапшин. Строение смешанных щелочно-цинковых дифосфатов.</i> .....	38
<i>С. В. Кривовичев. Структурная сложность минералов: новые данные и количественные оценки.</i> .....	52
<i>Р. С. Бубнова. Кристаллохимический дизайн боратных материалов с особыми структурно-физическими свойствами</i> .....	65
<i>Г. А. Сычева. Стекло — материал будущего. Структура и свойства.</i> ...	82
<i>Т. В. Антропова. Неорганические функциональные стеклообразные материалы на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем.</i> .....	117
<i>С. И. Свиридов. Диффузионное формирование новых стеклообразных материалов и покрытий</i> .....	138
<i>И. Ю. Кручинина. Энергетика и экология XXI в., новые виды энергетических ресурсов и химических источников тока</i> .....	151
<i>Л. И. Чубраева. Исследование функциональных наноматериалов для электротехники и электроэнергетики.</i> .....	177
<i>Л. П. Ефименко. Высокотемпературные покрытия для защиты материалов в экстремальных условиях эксплуатации</i> .....	188
<i>В. П. Толстой. Химия углеродных материалов: успехи и перспективы</i>	198
<i>О. А. Шилова. Современные проблемы золь-гель химии и технологии материалов и покрытий</i> .....	210
<i>А. А. Малыгин. Перспективы развития химии и технологии неорганических материалов вида «ядро–оболочка»</i> .....	240

<i>Т. А. Кочина.</i> Новые биоактивные, керамические, стеклообразные, полимерные материалы и покрытия . . . . .	261
<i>О. Ю. Голубева.</i> Химия цеолитов в XXI в.: проблемы, достижения и перспективы. . . . .	281
<i>С. А. Петров.</i> Высокотемпературная химия неорганических оксидов. Синтез и физико-химические свойства . . . . .	294
<i>Т. П. Масленникова.</i> Гидротермальный синтез гидросиликатных нанотрубок и изучение их сорбционных свойств. . . . .	309
<i>Л. П. Мезенцева.</i> Ортофосфаты РЗЭ: от моно- до нанокристаллов . . . .	323

## Введение

История института химии силикатов РАН официально начинается с 1936 г., когда академиком И. В. Гребенщиковым была основана Лаборатория химии кремния при Президиуме АН СССР.

Главной научной целью Лаборатории была разработка научных основ производственных процессов (совершенствованию всех этапов получения стекла и его обработки), физической химии стекла, процессов и технологии просветления оптики. Научно-организационная деятельность Лаборатории (вместе с Государственным оптическим институтом) состояла в организации в стране производства оптического стекла и оптико-механических предприятий.

В предвоенный период Лаборатория химии кремния проводила систематические научные исследования в области создания оптического стекла специального назначения; при этом основное внимание уделялось разработке научных основ производственных процессов, совершенствованию всех стадий получения стекла и его обработки, а также физикохимии данного материала. Классические работы И. В. Гребенщикова по исследованию поверхностных свойств стекла реализованы в методе «просветления оптики» (1934), который до сих пор остается основным методом повышения светопропускания оптической системы. Под его руководством были разработаны ставшие знаменитыми «пасты ГОИ» для шлифовки и полировки стекла и металлов, значение которых для оптико-механической промышленности и машиностроения трудно переоценить. В 1939–1941 гг. в Институте выполнялись также исследования, нацеленные на улучшение физико-химических характеристик высоковольтных изоляторов.

С началом войны И. В. Гребенщиков вместе с сотрудниками руководил сначала эвакуацией из Ленинграда, а затем восстановлением эвакуированной оптико-механической промышленности. Эти работы позволили обеспечить в условиях военного времени действующую ар-

мию отечественными изделиями из оптического стекла, а промышленность — керамикой, цементами и огнеупорными материалами. В этой сложной работе рядом с Ильей Васильевичем были Н.Н. Качалов, В.П. Барзаковский, Б.В. Барбарин, С.К. Дуброво, В.Г. Воано, А.А. Аппен, Е.А. Порай-Кошиц, Н.А. Торопов, Э.К. Келер, В.А. Иоффе и др.

Самоотверженный труд академика И.В. Гребенщикова в годы Великой Отечественной войны был по достоинству оценен страной, среди его наград значатся орден Красной Звезды (1942); Государственная премия имени Сталина II степени (1942); орден Ленина (1943); орден Отечественной войны I степени (1945); медаль «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.» (1945).

После кончины И.В. Гребенщикова директором Институтом стал членом-корреспондентом АН СССР Н.А. Торопов (1953–1968) — крупнейший специалист в области физической химии и технологии силикатов, основоположник исследований диаграмм состояния оксидных систем. В период 1968–1972 гг. обязанности директора ИХС АН ССР исполнял д. х. н. профессор Э.К. Келер — крупный специалист в области физикохимии и технологии огнеупорных керамических материалов, основатель научного направления по изучению механизма и кинетики твердофазных процессов в материалах на основе тугоплавких оксидов. С 1972 по 1998 г. Институтом руководил академик М.М. Шульц — известный ученый в области физикохимии оксидных материалов и термодинамики гетерогенных систем, химии и электрохимии стекла, один из основоположников отечественной ионометрии, который был в 1991 г. удостоен звания Героя Социалистического Труда и дважды — лауреата Государственной премии СССР (1973 и 1986).

С 1998 г. ИХС РАН возглавил академик В.Я. Шевченко — специалист в области физикохимии и технологии керамических и силикатных материалов, структурной химии наносостояния, новых биоматериалов, наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов, автор открытия № 196 «Закономерности морфотропии при переходе веществ полупроводник — металл», зарегистрированного в Госкомитете по изобретениям и открытиям СССР в 1974 г., лауреат премии Совета Министров СССР за разработки новых полупроводниковых материалов, Государственной премии РФ в области науки и техники

2002 г., премии РАН им. И. В. Гребенщикова. Он награжден золотыми медалями им. П. Л. Капицы, им. С. И. Мосина и им. А. М. Прохорова, орденом Почета и орденом Дружбы.

Академик В. Я. Шевченко — первый советский ученый, избранный в Международную академию керамики, и первый российский ученый, удостоенный звания почетного члена Европейского керамического общества (Fellow of ECerS) и привилегированного члена Мировой академии керамики, президентом которой он был два срока.

На основе «диссоциативной» теории академиком В. Я. Шевченко была создана бронеплитка (элемент К-139) и налажен ее выпуск на ряде оборонных предприятий СССР. Задолго до работ западных ученых им предложен набор преград для кумулятивной струи по убыванию т.н. «упругого импеданса». (На Западе такую броню сегодня называют «Чобхэм».)

Постановлением Президиума АН СССР от 27 апреля 1962 г. ИХС АН СССР присвоено имя академика И. В. Гребенщикова. В течение многих лет Институт решал проблемы разработки физико-химических основ создания новых неорганических и органо-неорганических материалов, а также подготовки научных кадров, за что в 1969 г. был награжден орденом Трудового Красного Знамени. В 1991 г. Российской академией наук учреждена премия имени И. В. Гребенщикова «за выдающиеся работы в области химии, физикохимии и технологии стекла».

Основными направлениями деятельности Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН в настоящее время являются: синтез новых неорганических веществ; исследование структуры и свойств высокотемпературных оксидных соединений; фазовые равновесия в оксидных системах; изучение природы химической связи в неорганических соединениях; исследования в области наночастиц, наноматериалов и нанокомпозитов на основе оксидных и гидроксидных соединений; исследование стеклообразного состояния вещества; разработка новых принципов и методов создания новых материалов и химических продуктов с улучшенными свойствами (стекло и стекломатериалы, керамика, защитные и функциональные покрытия); химическая энергетика и экология.

В последнее время возглавляемые академиком В. Я. Шевченко фундаментальные работы в области теоретического и экспериментального изучения наноразмерного состояния вещества, познания

основополагающих принципов создания наноматериалов стали настоящим прорывом в современной неорганической химии. Под его руководством в институте работает ведущая научная школа «Химия, биология и физика наноразмерного состояния».

Институтом достигнуты выдающиеся успехи в областях синтеза и исследования оксидных соединений и твердых растворов на основе оксидов I–IV групп, изучению механизма и кинетики их образования, фазовых соотношений, полиморфных превращений, в том числе сверхпроводящих соединений. К другим важным достижениям Института можно отнести синтез и изучение важнейших типов цеолитов, экспериментальное обнаружение и создание теории явления метастабильной несмешиваемости в стеклообразующих системах; доказательство неоднородного строения однофазных стекол; разработку теоретических основ зарождения и роста кристаллов в объеме и на поверхности силикатных стекол, создание химической концепции строения оксидных расплавов и стекол и т.д.

В 2000–2015 гг. достигнуты большие успехи и продолжают развиваться фундаментальные и прикладные работы в области синтеза и изучения новых веществ, структурной химии наномира, междисциплинарные исследования по разработке материалов и наноматериалов с заданными свойствами и функциями (композитов, керамик, стекол, нанотрубок, нановолокон различного состава и строения, продуктов биологического и медицинского назначения, оптических, сверхпроводящих, магнитных материалов и т.д.) для медицины, экологии, электроники, энергетики, утилизации техногенных отходов. Существенные достижения имеются в решении экологических проблем атомной энергетики и в создании новых функциональных материалов и покрытий. Создана модельная установка первой ветроэлектростанции для комплексного производства электроэнергии, тепловой энергии и водорода (ветротурбина, генератор, система управления, электролизер, накопитель водорода).

В настоящее время на базе Института под председательством академика В.Я. Шевченко работают **российское керамическое общество**, которое представляет Россию в Европейском керамическом обществе; **национальная комиссия по стеклу России**, которая представляет Россию



в Международной комиссии по стеклу, объединяющей 37 национальных организаций в области науки и технологии стекла; **научный совет РАН по керамическим материалам**, в состав которого входят 12 академиков и 8 членов-корреспондентов РАН, представители более 30 научных организаций и промышленных предприятий; **научный объединенный совет по химическим наукам** Санкт-Петербургского научного центра РАН, объединяющий ведущих ученых-химиков академических, учебных и отраслевых институтов Северо-Западного региона России.

Институт является членом Международной ассоциации исследовательских материаловедческих институтов (World Materials Research Institute Forum), активно сотрудничает с академиями наук, университетами, институтами и научными обществами Германии, Франции, Польши, Финляндии, Китая, Беларуси, Украины и других стран. Он регулярно проводит научные совещания и конференции по физикохимии высокотемпературных соединений, стеклообразному состоянию вещества, термостойким функциональным покрытиям, является организатором международных конференций по актуальным проблемам нанотехнологий.

Через свои базовые кафедры Институт осуществляет тесные контакты с профильными вузами Санкт-Петербурга, в частности с Санкт-Петербургским государственным электротехническим университетом ЛЭТИ (кафедра «Наноматериалы и нанотехнологии в радиоэлектронике») и Санкт-Петербургским государственным университетом аэрокосмического приборостроения (кафедра «Наноматериалы в электромеханических и электротехнических устройствах»). В рамках инвестиционных проектов РОСНАНО Институтом разработана образовательная программа опережающей переподготовки кадров в области производства конкурентоспособной продукции из наноструктурных керамических и металлокерамических материалов и внедрена на предприятии ООО «Вириал».

С 1954 г. в Институте действует совет по защита диссертаций. В настоящее время Диссертационный совет Д 002.107.01 при ИХС РАН принимает к защите кандидатские и докторские диссертации по специальности 02.00.04 — физическая химия. За прошедший период в нем состоялось 307 защит, из них 60 докторских. Для подготовки научных кадров высшей квалификации в Институте работает аспирантура по указанной специ-

альности. В ИХС РАН работают большое число специалистов высочайшей квалификации, среди которых два члена Российской академии наук, 19 докторов и 32 кандидата наук, 7 профессоров и 7 доцентов.

ИХС РАН является соучредителем широко востребованного журнала «Физика и химия стекла», который по уровню цитируемости его статей принадлежит к лучшим журналам Отделения химии и наук о материалах РАН (импакт-фактор в 2010 г. составлял 0,434; в 2011-м — 0,492, в 2012-м — 0,339, в 2013-м — 0,532, в 2014-м — 0,491), англоязычная версия журнала «*Glass Physics and Chemistry*» (издательство Springer) регулярно приобретает библиотеками крупнейших научно-исследовательских центров, а число «коммерческих скачиваний» статей год от года нарастает: 6171 в 2005 г., 21 614 в 2012 г., 23 454 в 2014 г. Главным редактором журнала является академик В. Я. Шевченко.

В журнале публикуются обзорные и оригинальные статьи, посвященные вопросам неорганической и физической химии, неорганических материалов, стекла, керамики, высокотемпературных оксидов и покрытий, наночастиц, наноструктур, нанокompозитов.

Согласно исследованиям, проведенным по заказу Министерства образования и науки РФ, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН вошел в топ-лист Санкт-Петербургских научных организаций Санкт-Петербурга по суммарному рейтингу (публикационной и патентной активности, а также эффективности по цитированию) в число организаций-лидеров, занимающихся исследованиями в области нанотехнологий.

Подводя итог, можно с полной уверенностью утверждать, что Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН является одним из ключевых химических Институтов СССР и России, крупнейшим, ведущим институтом Северо-Запада в области неорганической химии и материаловедения, на научной базе которого создана отечественная оптико-механическая промышленность как важная отрасль народного хозяйства и обороны страны.

В предлагаемом сборнике представлен обзор научных направлений, актуальных в настоящее время и отражающих широкий спектр исследований в области неорганической химии. Особое внимание уделено работам, проводимым в ИХС РАН.

# В.Я. Шевченко

## Что такое химическое вещество и как оно образуется?

*Nulla cogente natura, sed concurs quodau fortuito atomorum*  
Cicero (106–43 BC) *De Natura Deorum.*  
*Not by teleology, by the chance association of atoms.*

### Введение

Предлагаемая работа совершенно не претендует на полный и точный научно обоснованный ответ на содержащиеся в названии статьи вопросы. Это попытка позиционировать химию как фундаментальную науку, которая, как и физика, и биология, имеет свою сверхзадачу.

Действительно, в начале этого века несколько журналов, среди них «Science» и «Nature», опубликовали списки великих проблем XXI в. для математики, физики, химии и биологии. Среди разных проблем для физики сформулирована проблема «как произошла Вселенная», а для биологии «как произошла жизнь». Задачи перед химией совершенно не соответствуют их масштабу.

Например, в журнале «Science» [1] определена одна проблема: «Синтез сложных химических соединений и выращивание наноструктур».

В «Nature» приведены две проблемы: «Есть ли ограничения рационального химического синтеза» и «Возможно ли построение информационного «гена» для неорганических (органических) веществ». Нечего и сравнивать эти формулировки с физическими или биологическими.

Интересно, что в «Science» попали и несколько математических проблем — проблема Ходжа и проблема Пуанкаре, связанные с проблемой разбиения пространства и его мерности. Надо отметить, что математика в ее современном понимании не является плодом человеческого разума, а существует как самостоятельная фундаментальная наука (царица всех наук). Еще Платон говорил о том, что математики не изобретают законы, а открывают их. Е. Вигнер в своей известной работе «Непостижимая эффективность математики в естественных науках» [2] приводит немало примеров того, как математика неожиданно просто описывает сложные явления материального мира.

Важный вывод, следующий из этой работы, заключается в том, что такое соответствие наблюдения и описания бывает в тех случаях, когда правильно выбирают пространство, в котором эти явления происходят. Е. Вигнер приводит в пример квантовую теорию и общую теорию относительности.

Обе теории оперируют различными математическими понятиями: понятием четырехмерного риманова пространства и понятием бесконечномерного гильбертова пространства. Теория относительности применима к макроскопическим телам, квантовая теория уходит в мир микроскопических явлений. Попытки создать единую теорию пока не привели к успеху, хотя интуитивно понятно, что такое возможно уже хотя бы потому, что пространство, в котором существует наш мир, едино.

Сущность пространства и его мерность — очень большой вопрос, который уже очень давно исследуется многими выдающимися специалистами, — выходит за рамки этой работы. Однако важные выводы из этих исследований мы используем. Прежде всего, пространство структурировано, и положение, которое может в нем занять материальный объект (частица) определено математически точно, исходя из представлений о конечных простых группах. В 1830 г. Гессель вывел 32 кристаллографических класса. Так принято называть конечные группы собственных и несобственных поворотов в трехмерном пространстве, содержащие лишь элементы порядка 1, 2, 3, 4, 6. Гесселю было известно свойство кристаллов, открытое за 50 лет до того одним из основателей кристаллографии аббатом Гаюи. Это свой-

ство кристаллов получило название закона рациональных индексов. Открытие этого закона основано на еще более интересном открытии епископа Стено — правильного расположения атомов в узлах пространственной решетки.

Именно эти дорентгеновские работы и легли в основу представлений о симметрии, что свидетельствует о структурировании пространства. Представления о симметрии позволило использовать математическое описание пространства с помощью аппарата простых конечных групп. В 1970-е гг. более сотни специалистов под руководством Д. Горенштейна образовали своеобразный консорциум, целью которого было представить полную классификацию простых конечных групп, состоящую из трех бесконечных счетных семейств и 26 так называемых спорадических групп с особыми свойствами, в т.ч. группы с самым большим порядком, получившей название «монстр». Порядок этой группы составляет около  $10^{53}$ , что, вероятно, указывает на общее число соединений (в т.ч. химических) в природе. Заметим, что общее число протонов во Вселенной около  $10^{80}$ .

Почему симметрия выступает почти во всех конструкциях и закономерностях живой и неживой природы?

По-видимому, исходным здесь может быть понятие о конечном наборе сортов и равенства элементарных сущностей, из которых построены более крупные единицы на том или ином уровне организации материи. Должно быть также и равенство в геометрии — равенство взаимного расположения равных частей. Эти соображения и определяют важнейшее фундаментальное свойство вещества, его строение. По определению, структура (строение, расположение, порядок) — это совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т.е. сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних напряжениях.

В результате межатомного взаимодействия возникает геометрическая простая структура вещества, где атомы занимают фиксированные позиции, находясь на определенных расстояниях друг от друга. Уже само по себе рассмотрение этой геометрии дает многое для понимания закономерностей атомного строения вещества. Формально — геометрическое рассмотрение включает в себя изучение устой-

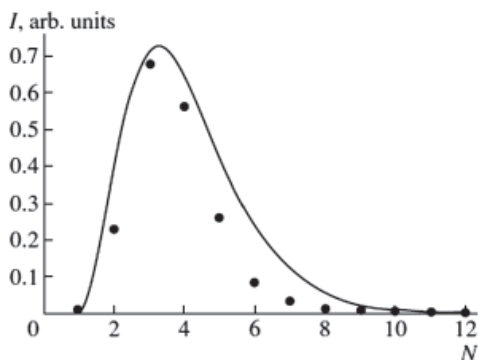
чивой группировки атомов, координационные полиэдры, комплексы, «кластеры» и т.п., исследуется их форма и симметрия и ее связь с пространственной структурой вещества. Следует отметить, что при образовании вещества часто реализуется принцип максимального заполнения пространства как стремление к максимальному числу атомов в единице объема.

Высшим физическим законом для всей этой системы, как написал М. Планк в 1910 г., является принцип наименьшего действия, заключающий все четыре мировые координаты, распределенные совершенно симметрично.

Здесь уместно отметить, что геометрия пространства может быть и многомерной, что вытекает из общности известных до сих пор законов. Все известные до сих пор физические законы (и отвечающие им законы геометрии) полностью и с необходимостью переносятся на любое число измерений: в них не заложено ничего такого, что как-то выделяло бы четыре измерения. Но математика — особенно это касается теории групп — знакомит нас с такими образованиями, структура которых совершенно различна и зависит от числа измерений.

Еще одно важное обстоятельство — между химическими и структурными формулами веществ и их симметрией существует теснейшая связь и закон кратных отношений в химии есть простое следствие более общего закона симметрии. Произведение кратности точек  $S_i$  на относительное число этих точек  $n_i$  есть величина постоянная для всех дисконтинуумов данного вида симметрии. Это произведение равно относительному числу асимметричных точек  $n$  фиксированного сорта в той же элементарной ячейке. Пользуясь этим соотношением, можно заранее вычислить (предсказать) все возможные химические формулы для бинарных, тройных и т.д. соединений. Обычно чем сложнее химическая формула вещества, тем ниже симметрия его структуры. Еще одно интересное наблюдение сделал А. Маккей. На рис. 1 представлена зависимость числа веществ (структур) от числа компонентов, построенных по данным Международной базы данных для неорганических веществ [3].

Видно, что есть строгие ограничения сложности, хотя казалось бы, что число веществ, состоящих из большого числа элементов ( $N$ ), должно расти, как  $N!$  или как ряды Фибоначчи.



**Рис. 1.** Точки обозначают количество неорганических кристаллических структур ( $I$ ) с 1, 2, 3, ...  $N$  различными элементами.  $N = 3$  имеет максимум 19 000. Линия обозначает функцию распределения энергии Планка в абсолютно черном теле [3]

А. Маккей проводит аналогию с излучением черного тела, теорию которого М. Планк разрешил, введя понятие кванта энергии.

На рис. 1 представлена кривая распределения энергии по теории М. Планка. Является ли это совпадение случайным? Конечно, нет, пространство является структурированным, квантованным, как это следует из рассмотрения теории простых конечных групп, и атомы в пространстве могут занимать лишь определенные места.

В заключение этой части работы уместно привести высказывание известного английского математика Годфри Харди:

«Но очень важная вещь заключается в том, что чистая геометрия — это не картинки, а пространственно-временная реальность физического мира» [4].

## Об определении «химическое вещество»

Если обратиться к различным современным справочникам и учебникам, то можно найти такие определения вещества.

Вещество — это форма материи; в отличие от поля, обладающее массой покоя.

Вещество — разновидность материи, которая содержит число химических частиц (атомов) от 10 до 15 степени и больше.

В химии под индивидуальным химическим веществом понимают набор атомов, связанных друг с другом по определенному закону.

Признаками, характеризующими химическое вещество, являются его качественный состав (атомы элементов), количественный состав (число атомов каждого элемента), химическая связь между атомами и их взаимное расположение. Совокупность всех этих признаков необходима и достаточна для характеристики сущности химического вещества. Таким образом, для характеристики химического вещества необходима и достаточна структурная формула или его химическая структура.

Понятие «структура» — развивающееся; самый благодатный материал для его (понятия) анализа — тот, который дает «структурная химия».

Эволюция этого понятия происходит на протяжении сотен лет, и в последующем изложении мы постараемся проанализировать этот процесс.

В 1899 г. М. Планк, исходя из соображений размерности, получил из трех фундаментальных констант — скорости света  $c$ , гравитационной постоянной  $G$  и постоянной Планка  $\hbar$  — значения длины  $l_{pl}$ , времени  $t_{pl}$  и массы  $m_{pl}$ . Для  $l_{pl}$  это составляет  $10^{-33}$  см,  $t_{pl}$  —  $10^{-43}$  сек и  $m_{pl} = 10^{-5}$  г. Сравнение с соотношением неопределенности Гейзенберга приводит к выводу (сейчас общепризнанному) о невозможности измерения длины меньших, чем  $l_{pl}$ , и времени меньше, чем  $t_{pl}$ . Эти значения символизируют предел применимости классической теории гравитации и наших представлений о пространстве-времени.

Но если значения  $l_{pl}$  и  $t_{pl}$  невозможно измерить из-за их малых значений, то масса Планка со значением десятков микрограмм может быть легко определена. Скажем, для обыкновенных веществ весы фирмы Sartorius (Германия) имеют минимальный вес для взвешивания  $10^{-6}$  г.

Однако следов частиц с массой Планка не обнаружено. Соответствующая этой массе энергия столь велика ( $10^{19}$  ГэВ), что ни в настоящее время, ни в будущем не представляется реальной ее реализация. Существует мнение, что значение массы Планка есть просто результат «игры с числами». Очевидно противоречие. Масса Планка — ус-



ловная граница между макро и микро, т.е. между теорией гравитации и квантовой механикой, это одна из немногих единиц в квантовой механике, которыми стоит измерять объекты в нашем мире. Если предположить, что эта частица состоит из атомов, при этом размер ее по квантовой теории соответствует комптоновской длине волны  $l_c \sim 10^{-33}$  см, в классической теории (ОТО) гравитационный радиус  $l_{gr}$  радиус (радиус Шварцшильда). Если считать существование массы Планка как граничное, то  $l_c = l_{gr}$ . Вещество с таким размером должно иметь максимальную плотность ( $\sim 10^{90}$  г/см<sup>3</sup>). Очевидно второе противоречие.

Используем представления о пограничном характере этой частицы и попробуем определить число атомов в ней. Например, в частице из железа содержится  $2,3 \times 10^{16}$  атомов железа. Мы видим некоторое соответствие определения данного выше. Хотя очевидно, что материя (matter) по определению есть нечто, занимающее пространство, и может быть воспринято так или иначе органами чувств, главная черта материи — это возможность перейти в энергию, и наоборот. В химии химическое вещество (substance) есть форма (часть) материи, которая имеет постоянные химические и характеристические свойства. Его нельзя разделить на компоненты «физическими» методами без разрушения химических связей.

Таким образом, межатомное взаимодействие является базовым принципом образования вещества. Значение массы Планка относится к квантовому пределу и не может быть отнесено к реальной массе химического соединения. Совпадение же числа атомов в частице и соединении является счастливой случайностью, так же как и совпадение (количественное) массы и веса на земле. Существует ли область пространства, где лежит граница между микро- и макромиром? Оценки, полученные в [5], дают значение для тела, у которого ширина локализации имеет масштаб его собственных размеров. Такое тело находится на границе между микро- и макромиром.

Расчеты для частицы двуокиси циркония, например, дают значение  $10^{-7}$  см, т.е. один нанометр. С учетом среднего размера атома порядка  $1 \text{ \AA}$ , в объеме один кубический нанометр может содержаться около тысячи атомов, а при размерах частицы 100 нм — около 1 млрд. атомов.

Для количества атомов в  $10^{15}$ , упоминаемых в определении одного из справочников, размер частицы составит порядка сотен нанометров.

Из вышесказанного следует, что в рамках использованных определений, размеры пространства, в которых формируется вещество, составляют от одного до сотен нанометров. Это, собственно говоря, и есть область «нано».

## **Разбиение пространства и фундаментальные конфигурации**

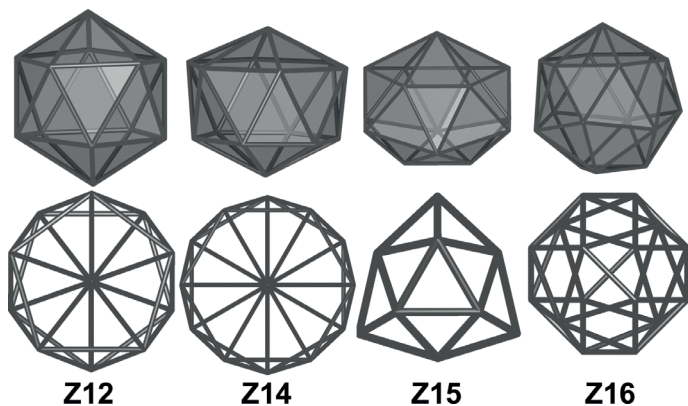
Расположение тел в пространстве, при котором всякая точка пространства принадлежит по крайней мере одному из них и эти тела попарно не имеют общих внутренних точек, называют разбиением пространства. Эта операция является базой для построения двух-трех- и более мерных структур, которые часто могут быть легко поняты и визуализированы путем идентификации, лежащей в их основе каркаса.

Необходимым условием регулярного разбиения пространства на ячейки является требование симметрии, т.к. такого свойства пространства  $S$ , чтобы  $G$  — дискретная группа симметрии действовала транзитивно (т.е. любая ячейка может быть наложена на любую другую путем трансформации, принадлежащей группе  $G$ ). Ячейку, принадлежащую такому разбиению, называют фундаментальной областью. Сейчас развит прекрасный математический аппарат, позволяющий точно проводить и анализировать такие разбиения [6]. Вся история структурной химии связана с теми или иными моделями этих разбиений. Рассмотрим для примера строение металлов и интерметаллидов.

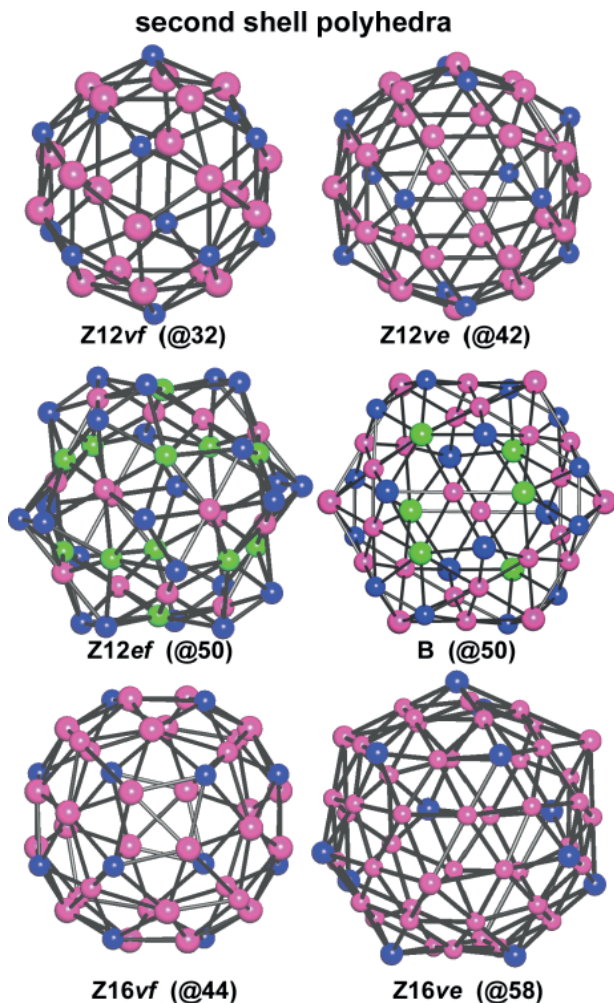
Стремление атомов к наиболее плотному расположению в пространстве является основным геометрическим фактором, которым обычно объясняют строение металлов. Вместе с тем этот принцип обычно применяется в структуре кристаллов в целом (модель плотнейшей упаковки), без анализа механизмов возникновения макроструктуры из наноразмерных объектов. Очевидно, что локальные атомные конфигурации (нанокластеры) также должны подчиняться этому принципу, однако в этом случае расположение атомов отличается от такового в компактной фазе. В наиболее общем виде оп-

тимальные размещения точек (эквивалентных атомов) в пространствах разных размерностей (фундаментальные конфигурации) были рассмотрены в работе Кона и Кумара [7], в частности было показано, что для трехмерного пространства фундаментальная конфигурация представляет собой икосаэдр. Идея фундаментальных конфигураций естественным образом может быть распространена на системы разных атомов, а также на наноразмерные атомные конфигурации, выходящие за пределы первой координационной сферы (координационного полиэдра) атома. В этом случае математически точное решение не получено, однако найти фундаментальные конфигурации можно, анализируя структуры интерметаллидов.

Наиболее известными координационными полиэдрами в интерметаллидах являются полиэдры Франка-Каспера (рис. 2), причем полиэдры Z14, Z15 и Z16 можно рассматривать как фундаментальные конфигурации, соответствующие оптимальным расположениям атомов двух разных типов. Из них наиболее распространенным является полиэдр Фриауфа (Z16), поэтому его можно считать аналогом икосаэдрической конфигурации для системы атомов разного размера.



**Рис. 2.** Полиэдры Франка-Каспера: икосаэдр, 14-вершинник, 15-вершинник, полиэдр Фриауфа (16-вершинник). Полиэдры характеризуют плотную упаковку одинаковых атомов (икосаэдр) или разных атомов двух типов (остальные полиэдры) (Cohn H., Kumar A. (2007) J. Amer. Math. Soc. 20, 99)



**Рис. 3.** Вторые оболочки двуслойных кластеров, реализующиеся в интерметаллидах. Первая полиэдрическая оболочка — икосаэдр (Z12) или полиэдр Фриауфа (Z16). Буквы *v*, *e* и *f* в символах оболочек означают, что атомы этих оболочек проецируются соответственно на вершины, центры ребер или центры граней внутреннего полиэдра. Оболочки Z12vf и Z12ve соответствуют кластерам Бергмана и Маккея. Оболочка B отвечает одноименному кластеру с центральным икосаэдром, найденному в  $\text{NaCd}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  [8.]

В настоящее время интерметаллиды принято описывать в терминах координационных полиэдров, т.е. однослойных кластеров (центральный атом плюс первая координационная сфера). Вместе с тем вопросы кристаллообразования неизбежно приводят к необходимости рассмотрения более сложных локальных конфигураций, в которых атомы второго слоя плотным образом упаковываются на поверхности внутреннего полиэдрического ядра. Такие многослойные конфигурации также можно считать фундаментальными, хотя в работе [7] они не рассматриваются ввиду их структурной сложности. Мы будем называть их фундаментальными конфигурациями второго, третьего и т.д. порядка в зависимости от числа оболочек в них. Анализ многослойных конфигураций в интерметаллидах [8] приводит к типичным оболочкам, характеризующим механизмы роста металлических частиц (рис. 3), причем эти механизмы схожи для нанокластеров на основе икосаэдра Фриауфа. Так, помимо известных нанокластеров Бергмана и Маккея, основанных на икосаэдре, нами обнаружены нанокластеры с внутренним полиэдром Фриауфа, в которых вторые оболочки построены по тем же принципам (рис. 3). В то же время найдены новые варианты строения вторых оболочек икосаэдрических двухслойных фундаментальных конфигураций, которые не встречаются в нанокластерах Бергмана и Маккея (рис. 3 и 4).

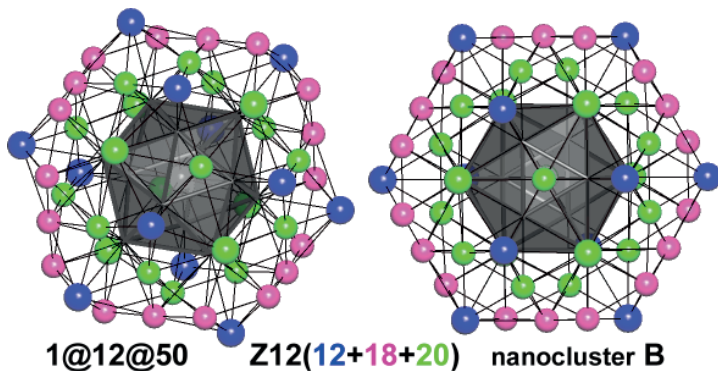


Рис. 4. Нанокластер В из структуры  $\text{NaCo}_2$ . Атомы второй оболочки, проецирующиеся на вершины, ребра и грани внутреннего икосаэдра, изображены соответственно синим, красным и зеленым цветом [8]

Дальнейший рост нанофазы может происходить двумя способами: либо наращивание новых оболочек и формирование фундаментальных конфигураций третьего и более высоких порядков, либо упаковка нанокластеров с последующим образованием макрофазы. Наши исследования показывают, что наиболее распространенными являются именно фундаментальные конфигурации первого и второго порядка; уже четырехслойные нанокластеры чрезвычайно редки. Таким образом, переход нанофазы в макрофазу происходит по второму пути, причем часто известные типы нанокластеров образуют упаковки известного типа (рис. 5, 6 и 7).

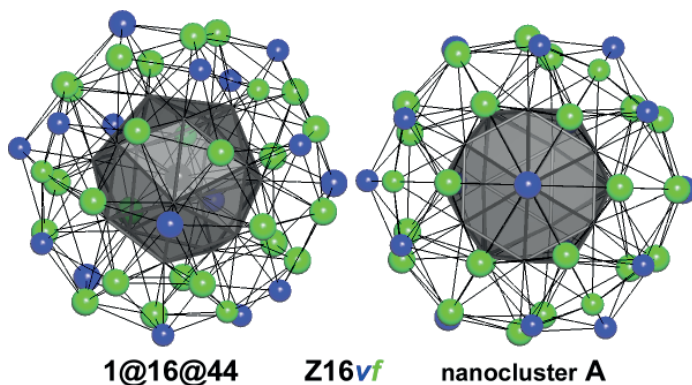


Рис. 5. Нанокластер А из структуры  $\text{NaCd}_2$  — топологический аналог кластера Бергмана, но основанный на полиэдре Фриауфа (16-вершиннике) [8]

Итак, рост нанофазы может быть охарактеризован следующей последовательностью: 1) образование фундаментальных конфигураций первого порядка, имеющих полиэдрическую форму (икосаэдра, полиэдра Фриауфа или некоторых других полиэдров); 2) образование многослойных фундаментальных конфигураций (обычно второго или третьего порядка); 3) плотнейшая упаковка фундаментальных конфигураций.

Для других типов веществ можно указать множество красивых упаковок — для двумерных структур покрытия Кеплера, Пенроуза, Гуммельта, Трюше, для трехмерных, помимо икосаэдров, кластеры Бергмана, Маккея, Куо, Цаи, Блатова и др. Для геликоидальных струк-

тур — набор полиэдров, формирующий спирали, в т.ч. биологические «дельтаэры» Бернала и т.д. Все это многообразие фундаментальных конфигураций в настоящее время полностью описывает все многообразие веществ (химических) [9].

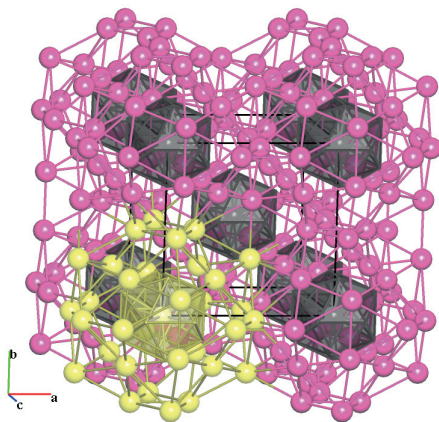


Рис. 6. ОЦК-упаковка нанокластеров Бергмана (Z12vf) в  $K_9NaTi_{13}$ . Один из нанокластеров выделен желтым цветом [8]

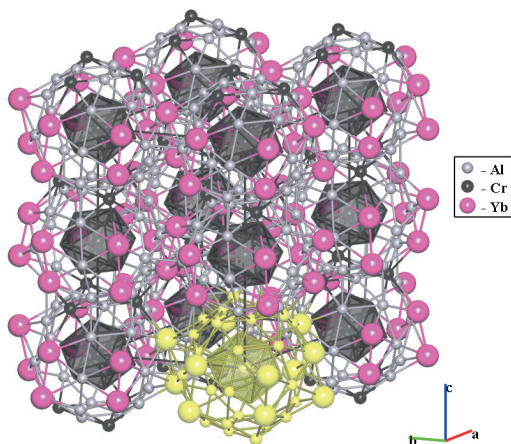


Рис. 7. Гексагональная примитивная упаковка нанокластеров Маккея (Z12ve) в  $Yb_6Cr_{5,76}Al_{41,24}$ . Один из нанокластеров выделен желтым цветом [8]

## Расчеты химического состава

Состав химического соединения может быть рассчитан исходя из состава нанокластеров, их стехиометрического соотношения и способа соединения друг с другом.

Формула для расчета  $\alpha$  атомов химического элемента  $A$  имеет общий вид

$$\alpha = \sum_{I=1}^N k_I \left[ \sum_{i=0}^{n(I)-1} a_n^{(I)} + \sum_{j=1}^{m_I} \frac{a_{n(I)j}^{(I)}}{j} \right], \quad (1)$$

где  $N$  — число различных нанокластеров в модели;  $k_I$  — относительное количество нанокластеров данного типа;  $n(I)$  — число слоев в  $I$ -м нанокластере;  $a_{ij}^{(I)}$  — количество атомов  $A$  в  $i$ -м слое  $I$ -го нанокластера, принадлежащем одновременно  $j$  нанокластерам (включая  $I$ -й);  $m_I$  — максимальное количество нанокластеров, которым одновременно могут принадлежать атомы  $A$ , находящиеся в составе  $I$ -го нанокластера. Матрица  $a$  всегда имеет угловую форму (ненулевые элементы в ней содержатся только в последней строке и в первом столбце), т.к. атомы внутренних оболочек принадлежат только данному нанокластеру ( $a_{ij} = 0$  при  $j > 1$ ). В частном случае упаковки нанокластеров (когда они не имеют общих атомов) матрица  $a$  представляет собой вектор-столбец; для тривиальных кластеров, состоящих из одного атома, матрица содержит только один элемент.

Так, например, фаза  $TbNi_2$  образована из однотипных нанокластеров  $B$  состава  $1@12@50=Ni@Ni_{16}Tb_6@Ni_{36}Tb_{14}$  и атомов-спейсеров (тривиальных кластеров)  $Ni$  в соотношении 1:1. Каждый нанокластер  $B$  имеет 12 контактов с другими аналогичными нанокластерами, причем контакты образуют две равные группы. В первой группе при образовании каждого из 6 контактов нанокластеры имеют 3 общих атома  $Ni$ , принадлежащих 2 нанокластерам одновременно, и 2 атома  $Tb$ , разделенные между тремя нанокластерами. В другой группе в каждом из 6 контактов нанокластеры имеют только один общий атом  $Ni$ . Таким образом, в данном примере  $A_1 = Ni$ ,  $A_2 = Tb$ ;  $N = 2$ ;  $I = 1$  и 2 соответствуют нанокластеру  $B$  и спейсеру;  $k_1 = k_2 = 1$ ;  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 0$ ;  $m_1 = 3$ ,  $m_2 = 1$ ; матрицы  $a^{(1)}$  и  $a^{(2)}$  имеют вид



$$\text{для } A_1: a^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 \\ 12 & 24 & 0 \end{pmatrix} \text{ и } a^{(2)} = (1)$$

$$\text{для } A_2: a^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 \\ 8 & 0 & 6 \end{pmatrix} \text{ и } a^{(2)} = (0).$$

Строки матриц  $a^{(i)}$  соответствуют нулевому, первому и второму слою нанокластера (нулевой слой формально отвечает центральному атому); сумма всех элементов строки равна количеству атомов данного сорта ( $A_1$  или  $A_2$ ) в слое. Сумма элементов 1-го, 2-го или 3-го столбцов равна числу атомов данного сорта, принадлежащих нанокластеру полностью, на 1/2 или 1/3. Расчет количества атомов Ni и Tb в составе соединения ( $a_1$  и  $a_2$ ) дает

$$a_1 = 1 \cdot ((1+6) + (12/1+24/2+0/3)) + 1 \cdot (1) = 32;$$

$$a_2 = 1 \cdot ((0+6) + (8/1+0/2+6/3)) + 1 \cdot (0) = 16,$$

что приводит к стехиометрическому составу  $Ni_{32} Tb_{16} = Ni_2 Tb$ .

Вид формулы расчета не зависит от наличия периодичности в структуре, а также от того, является ли она конечной или бесконечной.

Рассмотрим несколько примеров структур интерметаллидов в разной сложности, обладающих алмазной симметрией (группа Fd-3m). Мы покажем, что, несмотря на совершенно разный уровень кристаллохимической сложности, эти структуры строятся по одному и тому же механизму и при помощи топологически схожих супракластеров.

1. Структура  $ZrZn_2$  принадлежит к группе фаз Лавеса, нанокластерной ячейкой является 3-атомный кластер в форме треугольника  $ZrZn_2$ , т.к. соседние нанокластерные ячейки не имеют общих атомов, то химический состав вещества совпадает с составом нанокластерной ячейки.

2. Структура  $ZrZn_{22}$  состоит из первичных нанокластеров  $ZrZn_{16}$  (A) и  $ZnZn_{12}$  (B), объединенных в треугольные нанокластерные ячейки  $AB_2$  той же топологии, что и в  $ZrZn_2$ , ее состав  $ZrZn_{39}$  может быть представлен как  $[ZrZn_5]Zn_{34}$ , где в квадратных скобках указаны внутренние атомы нанокластерной ячейки. Каждый внешний атом разделен между двумя различными нанокластерными ячейками, поэто-

му состав структуры может быть рассчитан как  $[\text{ZrZn}_5]\text{Zn}_{34/2} = [\text{ZrZn}_5]\text{Zn}_{17} = \text{ZrZn}_{22}$ .

3. Структура  $\text{NaCd}_2$  построена из двухслойных первичных нанокластеров (рис.)  $[\text{Na}(\text{Na}_4\text{Cd}_{12})]\text{Na}_{24}\text{Cd}_{20}$  (А) и  $[\text{Cd}(\text{Cd}_6\text{Na}_6)]\text{Na}_{18}\text{Cd}_{32}$  (В), которые объединяются в нанокластерные ячейки  $\text{AB}_2$ . При этом 6 атомов Na нанокластера А разделены между двумя нанокластерами, 12 атомов Cd и 12 атомов Na нанокластера В также разделены между двумя нанокластерами и 6 атомов Na нанокластера В разделены между тремя нанокластерами. Состав соединения рассчитывается исходя из нанокластерной ячейки:  $\{[\text{Na}(\text{Na}_4\text{Cd}_{12})]\text{Na}_{12}\text{Na}_{12/2}\text{Cd}_{20}\}\{[\text{Cd}(\text{Cd}_6\text{Na}_6)]\text{Na}_{12/2}\text{Na}_{6/3}\text{Cd}_{20}\text{Cd}_{12/2}\}_2 = \{\text{Na}_{23}\text{Cd}_{32}\}\{\text{Cd}_{33}\text{Na}_{14}\}_2 = \text{Na}_{51}\text{Cd}_{98}$ , откуда видно, что состав соединения отличается от идеализированной формулы  $\text{NaCd}_2$ .

### Структурная общность объектов природы в наносостоянии

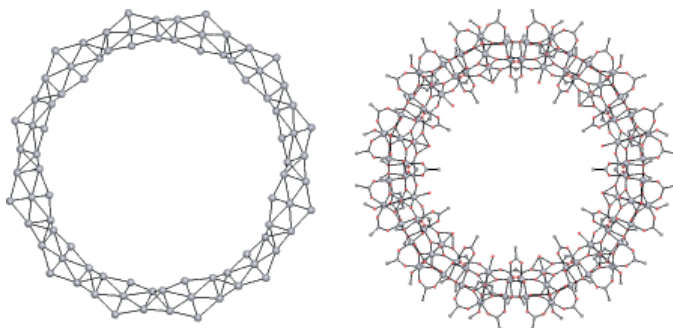
Малые частицы (наночастицы) взаимодействуют друг с другом также активно, как и на атомном уровне, с сохранением мотивов строения, т.е. когерентно. Смешивая наночастицы, малые молекулы и полимеры, можно управлять самоорганизацией наночастиц и формировать различные структуры без каких-либо изменений в химическом строении участвующих компонентов.

При этом мы можем получать весьма сложные иерархические структуры. Это характерно как для неорганических, так и для биологических объектов, белков.

Такое свойство наносостояния наблюдали еще в 1999 г. [10] и назвали конвергенцией. Известно, что для самоорганизации наночастицы применяют ДНК молекулы, которые «склеивают» наночастицы друг с другом.

Весьма любопытные частицы наблюдаются в семействе интерметаллидов. Проведенный анализ баз данных обнаружил ряд металлических кластеров с высокой нуклеарностью, которые имеют наноразмеры. Так, в работе [11] был синтезирован, по-видимому, наиболее крупный металлический полиядерный комплекс  $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6]$ , строение которого подтверждено

рентгеноструктурным анализом. Он содержит 84 атома Mn и имеет форму кольца (тора) с внутренним диаметром 1,9 нм, внешним диаметром 4,2 нм и толщиной 1,2 нм (рис. 8). В кристалле такие кольца упаковываются в бесконечные стопки, образуя туннели.



**Рис. 8.** Структура нанокольца  $[Mn_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}(OH)_6]$ : (слева) скелет  $Mn_{84}$ ; (справа) полиядерный комплекс [11]

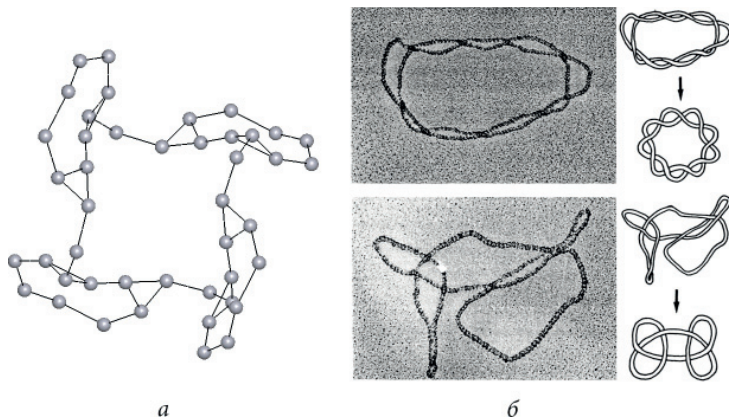
Второй по величине высокоядерный комплекс марганца  $[Mn_{44}O_8(O_2CMe)_{52}(pd)_{24}(py)_8]$  [12] имеет почти в два раза меньше атомов Mn (44), но обладает необычной топологической структурой, представляя собой объединение четырех петель (рис. 9). Оба описанных комплекса являются мономолекулярными магнитами.

Образование петель различного вида характерно для биологических структур, однако для многим так называемым супрамолекулам свойственно принимать самые экзотические формы.

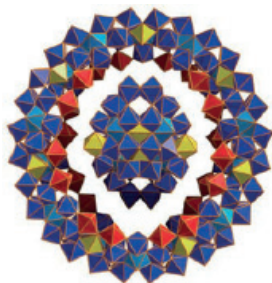
Например, наноразмерные молекулы  $\{M_{36}\} \{M_{150}\}$ . Молекула  $\{M_{36}\}$  после окончания формирования наружного колеса  $\{M_{150}\}$  вновь переходит в раствор, чтобы начать подготовку новой молекулы (рис. 10) [13].

Найдены биологические примеры кластерирования клеток в сферических оболочках с неожиданным КЧ, 5, 6 и 7. А именно водоросль вольвокс, один из простейших многоклеточных организмов, представляет собой сферическую оболочку, сложенную в основном семиугольными, шестиугольными и пятиугольными клетками (т.е. клетками, имеющими семь, шесть или пять соседних; в каждой «вершине» сходятся три клетки (рис. 11). Бывают экземпляры, у которых есть и четы-

рехугольные, и восьмиугольные клетки, но биологи заметили, что если таких нестандартных клеток (менее чем с пятью и более чем с семью) сторонами нет, то пятиугольных клеток всегда ровно на двенадцать больше, чем семиугольных (всего клеток может быть несколько сотен и даже тысяч). Это утверждение следует из известной формулы Эйлера.



**Рис. 9.** а) Четырехпетлевый скелет  $Mn_{44}$  в комплексе  $[Mn_{44}O_8(O_2CMe)_{52}(pd)_{24}(py)_8]$  [12]  
 б) Слева: электронно-микроскопические фотографии заузленных нитей ДНК; Справа: схематическое изображение реальных и идеальных узлов (Aman A. and Gans W. *Theoretical Chemistry en route to a Theory of Chemistry* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 28. 1989. P. 268–276)



**Рис. 10.** Представление на наноуровне с помощью многогранников колеса  $\{Mo_{36}\} \subset \{Mo_{150}\}$  как части цепи 1а. Блоки многогранников имеют следующую цветовую маркировку:  $\{Mo_1\}$ , желтый;  $\{Mo_2\}$ , красный;  $\{Mo_3\}$ , синий с голубой пентагональной центральной группы

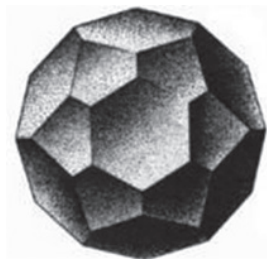


Рис. 11. Водоросль *Algae Volvox* (Lee, R. E. *Phycology*, 4<sup>th</sup> edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 547 p.)

Кластер из тринадцати атомов алюминия ведет себя как атом йода. Это свойство может быть использовано для различных приложений, хотя необходимо исследовать процесс консолидации атомных кластеров в другие формы.

В 1949 г. Дж. Бернал предположил, что глины (минеральные) могут быть площадкой для образования простейших физических (биологических) молекул жизни (рис. 12).

Впрочем, общепринятая ныне точка зрения основана на одновременном синтезе ДНК (РНК) из сахаров и аминокислот.

Особую роль в иерархическом строении природы играют вирусы. Общую математическую теорию строения вирусов капсидов создал Стен Андерсон. В основу теории положена фундаментальная конфигурация — усеченный додекаэдр. Были описаны все структуры капсидов, от мельчайших до самого большого (всего вирусов около 102), с помощью фундаментальных теорем алгебры, в комбинации с экспоненциальной шкалой. Химические частицы вирусов состоят из концентрационных градиентов протеинов. Математически такой градиент описывается с помощью функции распределения Гаусса и суммирования этих функций по капсиду. Это требует расчетов в конечном пространстве. Поскольку все они связаны, необходима топология для описания и отклонения Харди, как часть топологии.

Этот математический аппарат представляет связь между структурным кодом и генетическим кодом.



**Рис. 12.** Представление минеральных кристаллических слоев, возможный первозданный ген? В середине: изменения в генетических «штрихкодах». Внизу: Консорциум химически различных примитивных генетических материалов. Рисунок из Cairns-Smith's «Chemistry and the Missing Era of Evolution» Chemistry (European Journal) 2008. Vol. 14. P. 3830–3839 (Leslie Mullen Life's Crystal Code // Astrobiology Magazine. 19 March 2009)

Генетический код направляет производство структурного кода усеченного додекаэдра через связь между последовательностью нуклеотидов в ДНК и последовательностью аминокислот в окружающих протеинах. Мутации обычно накапливаются внутри нуклеидов — форме и структуре протеина.

## 0 «кремниевых» формах жизни

Еще одним аспектом связи живого и неживого вещества является проблема углеродных и кремниевых соединений и молекул в объектах природы.

Разумеется, полной аналогии между кремнием и углеродом нет. Так, например, для соединений кремния менее характерны цепочки, состоящие из связей Si-Si, неизвестен также кремниевый аналог бензола и т.д. Однако вместо кремниевых цепей макромолекулы живого вещества вполне могут быть построены из связей Si-O-Si и Si-N-Si.

Существует и «земная» теория кремниевой жизни. Углерод в химическую структуру протоорганизмов вошел в результате вторичных процессов, вытеснив кремний. Источником углерода был углекислый кальций, который в связи с этим стал входить в состав организмов в качестве компонентов, начав конкурировать при скелетообразовании с кремнием.

Силикагель, образовавшийся в присутствии органического вещества, после удаления последнего приобретает повышенную избирательную адсорбционную способность по отношению к этому веществу, т.е. в отличие от других встречающихся в природе неорганических гелей обладает «памятью», как ее понимают в кибернетике.

Процесс фоссилизации или окремнения организмов во многом еще неясен и не воспроизводится в лабораториях. Фоссилизации обычно подвергаются только скелетные образования животных и ткани растений.

Процесс этот очень медленный и заключается в замене органического материала кремнеземом, причем в точности воспроизводится органическая структура.

Анализ 1299 соединений из Кембриджской базы структуры данных, содержащих связи Si-Si, показывает, что кремний чаще всего (в 655 случаях) образует простейшие двухатомные фрагменты Si<sub>2</sub>, однако 98 молекул имеют кремниевые скелеты, состоящие из 10 и более атомов кремния. Рекордсменом здесь является 32-атомный скелет, который содержится в молекуле 1,1,1,3,3,4,5,5,7,7,8,8,10,10,11,12,12,14,14,14-icosamethyl-22669?91313-octakis (trimethylsilyl)-411 — bis (1',1',3',3',3'- pentamethyl-2',2'- bis (trimethylsilyl) trisilanyl) tetradecasilane (рис. 13, 14) [14]. Таким образом, кремний способен образовывать достаточно сложные молекулярные фрагменты, топологически подобные предельным углеводородам.

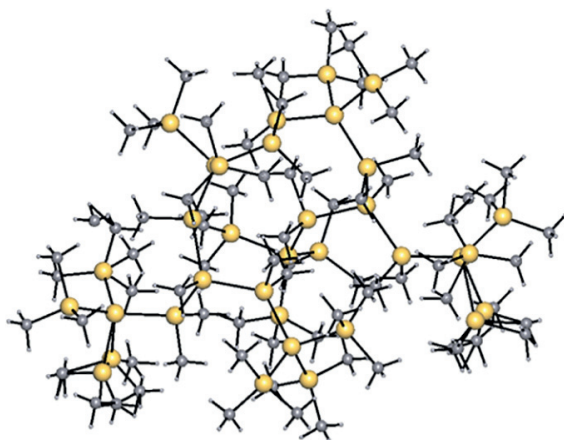


Рис. 13. Молекула

1,1,1,3,3,4,5,5,7,7,8,8,10,10,11,12,12,14,14,14-icosamethyl-2,2,6,6,9,9,13,13-octakis(trimethylsilyl)-4,11-bis(1',1',3',3',3'-pentamethyl-2',2'-bis(trimethylsilyl)trisilanyl)tetradecasilane (две тримелитсилильные группы разупорядочены по двум позициям) [14]

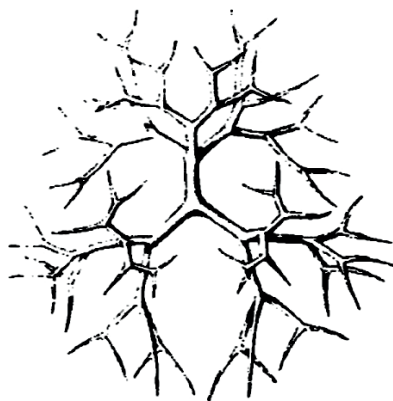


Рис. 14. *Thalassioxanthium cervicorae* (*Spumellaria*). Единичная клетка с тремя разветвлениями кристаллоподобного кремнеземного тела, чьи три конечности встречаются под одинаковым углом и неоднократно образуют развилку ветвей [15]

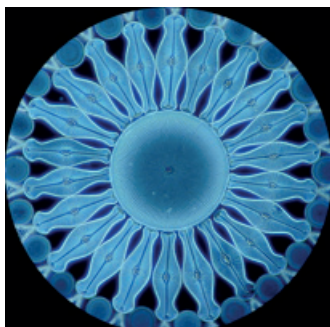


Такие структурные формы могут входить не только в состав живого вещества, но и растений, в т.ч. простейших.

Диатомовые водоросли, или диатомеи (Diatomeae, или Bacillariophyta) — одни из самых распространенных на земном шаре организмов, появились около 120 млн. лет тому назад и насчитывают примерно 15 тыс. видов. Максимальная скорость размножения диатомовых настолько велика, что они за 16,8 суток могли бы заполнить всю поверхность земного шара. Диатомовые примечательны тем, что усваивают соединения кремния и стоят из них оболочку-панцирь удивительно красивой формы. Разнообразие форм оболочек положено в основу классификации диатомовых. Химический состав диатомовых очень своеобразен и резко отличается от состава других водорослей.

Кремний, не считая кислорода и водорода, является в диатомовых доминирующим элементом, превосходя по содержанию углерод. Таким образом, диатомовые водоросли действительно являются земными представителями кремниевой жизни.

Основное количество кремния сконцентрировано в оболочке-панцире диатомовых 0,02–2,25 мкм, плотность — 2,07 г/см<sup>3</sup>. Он построен из двух несросшихся половинок, которые вставлены одна в другую, как коробка и крышка. Диатомовые класса Centricae имеют легкую оболочку, а представители класса Pennatae — более тяжелый скелет. Наиболее массивным панцирем отличаются бентосные формы.



**Рис. 15.** Ажурные прозрачные раковинки одноклеточных диатомовых водорослей сделаны из того же материала, что и стекло (из оксида кремния) (<http://www.inthemix.com.au/forum/showthread.php?t=277874&page=2>)

Оболочка диатомовых имеет очень сложное строение: она состоит из пор, штрихов, ареолов, ребер и других структурных элементов, которые создают бесконечные варианты причудливых рисунков.

Диатомовые могут использовать лишь низкомолекулярные формы кремнезема (способные образовывать с молибдатом аммония желтый комплекс кремнемолибдата). В искусственных средах для культивирования диатомовых источником кремния может служить тетраэтоксисилан (рис. 15).

## Как материя мыслит?

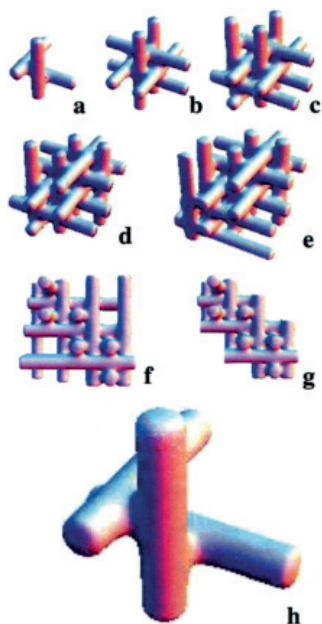
В своей известной лекции в Югославии в 1975 г. «Обобщенная кристаллография» А. Маккей задал вопрос: «Как материя мыслит?». Этот вопрос долгое время не мог рассматриваться, т.к. были не решены другие вопросы структурной химии, среди которых «Есть ли гены в паулингите?», «Что такое структура?», «Откуда возникает структура и как она развивается?» (морфогенез, рост и форма и т.д.).

Усилиями выдающихся структурных химиков Л. Полинга, Дж. Бернала, А. Маккея, С. Андерсона, Б. Вайнштейна и многих сотен других креативных ученых часть этих вопросов исследована, и можно рассмотреть вопрос о том, как мыслит материя. Нам представляется, что этот вопрос является прежде всего химическим, в том самом смысле, в котором утверждается, что межатомное взаимодействие (а также и взаимодействие других материальных частиц) является основной структурной химии.

С помощью развитых математических методов С. Андерсон [16] исследовал образование нейронов, аксонов и дендритов в веществе мозга из бесконечного типа стержней. Эрмитовы волновые импульсы используются для описания механизма мышления.

Упаковки стержней хорошо адаптируются для построения весьма сложных структур. Было показано, как последовательно от  $10^{11}$  нейронов, что соответствует возрасту 1–3 года, можно перейти к  $10^{14}$  дендритов и аксонов (примерно 10–14 лет) (рис. 16).

С. Андерсон предложил модель мышления в мозге как вид механического движения. Мы думаем и мы говорим. Процесс мышления сопровождается одновременной командой движения. Такая активность и есть основа мышления. Волновые импульсы двигаются обратно и продвигают в память контакты с некоторыми структурами и упаковками. Информация приходит в упаковки стержней с волновыми импульсами [16].



**Рис. 16.** Модели упаковок стержней с  $n = 1$  (a),  $n = 2$  (b),  $n = 3$  (c),  $n = 4$  (d),  $n = 5$  (e) и  $n = 6$  (f, g), ср. Относительный размер тройного сочленения стержней  $n = 1$  (a) и  $n = 6$  (h). (S. Andersson *Anatomy of Thought, Mechanism, and Mathematics* // *J. of Inorganic and General Chem.* 2011. Vol. 637. Issue 7. P. 840–845)

## Закключение

Из проведенного рассмотрения следует структурная общность объектов природы, особенно находящихся в стадии формирования из атомов в макроскопические размеры. Не найдено исключений из большого числа проанализированных структур неорганических,

органических веществ, водорослей, растений, вирусов и других объектов.

Для большинства веществ построение начинается с фундаментальных конфигураций, затем образуются кластеры, из которых и собирается структура. Иерархическое построение является базовым принципом, независимо от того, будет ли в целом структура периодической или аperiodической.

Область пространства, в котором вещество формируется, составляет десятки, сотни нанометров, при этом несущественным является тип геометрии пространства, т.к. в малом (по Ф. Клейну) все геометрии эквивалентны.

Химический состав и строение однозначно связаны друг с другом. Необходимо знание симметрии структуры и порядка построения. Как правило, химический состав можно определить, исходя из знания строения первых кластеров (100–200 атомов). Для аperiodических структур может понадобиться несколько тысяч атомов.

Структура фундаментальных конфигураций является основой развития всей структуры вещества и содержит в виде «дизайнов» всю необходимую информацию для этого.

Очевидно, что химия в XXI в. найдет ответы не только на вопрос «как образуется вещество», но и на вопрос «как материя мыслит».

## Литература

1. Ball P. 10 Unsolved Mysteries in Chemistry // Scientific American Magazine. October 10, 2011. P. 48–55.
2. Wigner E.P. The Unreasonable Effectiveness of Mathematics in the Natural Sciences, Commun. Pure Appl. Math. 1960. Vol. 13. № 1. P. 1–14.
3. Mackay A.L. On Complexity. Crystallography Reports. 2001. Vol. 40. № 4. P. 524–526.
4. Hardy G.H. A Mathematician's Apology. Cambridge University Press, 1940. 153 p.
5. Kadamtsev B.D. Dynamics and information. Moscow: Editorial board of UFN, 1999. 427 p.

6. Conway J. H., Sloane N. J. A. Sphere packing, lattices and groups. Berlin, Springer, 1988. 706 p.

7. Cohn H., Kumar A. Universally optimal distribution of points on spheres // J. Amer. Math. Soc. 2007. Vol. 20. P. 99–148.

8. Shevchenko V. Ya., Blatov V. A., Ilyushin G. D. Intermetallic compounds of the NaCd<sub>2</sub> family perceived as assemblies of nanoclusters // Struct. Chem. 2009. Vol. 20. P. 975–982.

9. Shevchenko V. Ya. Structural Chemistry of the Nanoworld — a New Page of Inorganic Chemistry // Glass Phys. Chem. 2011. Vol. 37. № 5. P. 467–484.

10. Shevchenko V. Ya., Tereschenko G. F. Research, Development and Innovations in Field of Ceramic and Glass Materials // Herald Russ. Acad. Sci. 2000. Vol. 70. № 1. P. 82–87.

11. Tasiopoulos A. J., Vinslava A., Wernsdorfer W., Abboud K. A., Christou G. Single-Molecule Magnets: A {Mn<sub>84</sub>} Torus and Its Supramolecular Nanotubes, Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. № 16. P. 2117–2121.

12. Moushi E. E., Lamprodopoulos G., Wernsdorfer W., Nastopoulos V., Christou G., Tasiopoulos A. J. Inducing Single-Molecule Magnetism in a Family of Loop-of-Loops Aggregates: Heterometallic Mn<sub>40</sub>Na<sub>4</sub> Clusters and the Homometallic Mn<sub>44</sub> Analogue // J. Amer. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 16146–16155.

13. Haralampos N. Miras, Geoffrey J. T. Cooper, De-Liang Long, Hartmut Bögge, Achim Müller, Carsten Streb, Leroy Cronin. Unveiling the Transient Template in the Self-Assembly of a Molecular Oxide Nano-Wheel // Science. 2009. Vol. 327. P. 72–74.

14. Krempner C., Köckerling M. Nanoscale Double-Core Oligosilane Dendrimers: Synthesis, Structure, and Electronic Properties Organometallics. 2008. Vol. 27. № 3. P. 346–352.

15. Haeckel E. Kristalseelen. Alfred Kroner Verlag, 1917. 163 p.

16. Andersson S. Anatomy of Thought, Mechanism and Mathematics // J. Inorganic and General Chem. 2011. Vol. 637. № 7. P. 840–845.

## А. Е. Лапшин

# Строение смешанных щелочно-цинковых дифосфатов

Фосфаты различных элементов наряду с традиционным использованием их в качестве источников минерального сырья, фосфатных удобрений представляют интерес для производства материалов специального назначения. Перспективными являются как кристаллические и стеклообразные фосфаты, так и стеклокерамика, обладающая комплексом свойств, в некоторых отношениях превосходящих свойства силикатных и оксидных материалов. Исследования последних лет свидетельствуют о возможности применения фосфатов в качестве катализаторов, ионных проводников, люминофоров, твердотельных лазеров, пьезоэлектрических материалов. Впечатляющие успехи достигнуты в биотехнологиях при использовании стеклокерамики на основе фосфата кальция в качестве имплантационных материалов. Спрос на новые многокомпонентные фосфорсодержащие материалы с определенными техническими свойствами неуклонно растет. Этим объясняется большое количество исследовательских работ по изучению уже известных соединений и синтезу новых с заданными свойствами.

Значительный вклад в изучение фосфатов различных элементов внесли научные разработки Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН. Отметим лишь некоторые из них.

Д. х. н. И. А. Бондарь с сотрудниками изучила фазовые равновесия в фосфатных системах с редкоземельными элементами и элементами четвертой группы. Некоторые аспекты кристаллохимии и физикохимии этих систем нашли отражение в монографии [1].

На основании исследований взаимодействия  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  с  $H_3PO_4$  д. т. н. П. Ф. Румянцевым разработан ряд алюмосиликатфосфатных цементов (АСФ-1, АСФ-2, АСФ-3, ФФ и др.), часть из которых успешно применяется в промышленности.

Диаграммы состояния германофосфатных систем щелочноземельных элементов, изученные в лаборатории Р. Г. Гребенщикова, демонстрируют характерные случаи проявления стабильных и метастабильных фазовых соотношений с образованием широких областей твердых растворов между ортогерманатами и ортофосфатами.

В многотомном справочном издании «Диаграммы состояния силикатных систем» (впоследствии «Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов»), организатором и соавтором которого был крупнейший ученый материаловед чл.-кор. АН СССР Н. А. Торопов, наряду с силикатными и близкими им системами широко представлены и фосфатные системы [2]. В мировой литературе не имеется аналогичных пособий по полноте приводимых сведений.

Большое внимание в Институте химии силикатов уделяется изучению фосфатов щелочных элементов, обладающих склонностью к стеклообразованию и изоморфным замещениям (образование большого числа кристаллических соединений, в том числе метастабильных). Путем усложнения химического состава за счет введения новых элементов круг новых фосфатных фаз постоянного и переменного состава может быть расширен, что может служить экспериментальной базой для проектирования новых материалов, обладающих комплексом тех или иных свойств. Дальнейшие перспективы развития фосфатных материалов связаны с синтезом смешанных фосфатов, которые по сравнению с простыми отличаются большим разнообразием составов, строений, химических и физических свойств.

Одним из способов модифицирования фосфатов является введение цинка в анионную составляющую. О новых композиционных материалах на базе стеклообразных смешанных щелочно-цинковых фосфатов и высокотемпературных пластичных полимеров сообщается в работе [3]. Эти композиты обладают ценными для практики свойствами — высокими модулями упругости, повышенной прочностью, низкими коэффициентами объемного расширения и теплопро-

водности, хорошей термо- и влагостойкостью. Например, смешанные щелочно-цинковые дифосфатные стекла отличаются особенно высокой химической стойкостью и низкими значениями температур стеклования ( $T_g$ ). Для понимания причин возникновения столь привлекательных эксплуатационных характеристик указанных материалов представляется целесообразным и перспективным всестороннее физико-химическое исследование фосфатных систем. Особенно это относится к нахождению взаимосвязи между строением стеклообразных и кристаллических фосфатов, образующихся в этих системах, их составом и различными физико-химическими свойствами.

Работы по систематическому изучению щелочно-цинковых фосфатов были начаты в Институте химии силикатов под руководством академика М. М. Шульца. Структура стекол изучалась в лаборатории Н. С. Андреева, термодинамические свойства стекла и кристаллов — группой М. М. Шульца. В лаборатории, руководимой Р. Г. Гребенчиковым, проводилось исследование диаграмм состояния щелочно-цинковых фосфатов, установление в них стабильных и метастабильных равновесий. Эти работы продолжают развиваться под руководством к. х. н. М. А. Петровой.

Согласно современным представлениям, структура стекла содержит атомные фрагменты, которые присутствуют и в кристаллической фазе, поэтому определение кристаллической структуры таких соединений — это также шаг к пониманию структурных особенностей стекол.

В настоящей работе представлены обобщенные данные кристаллической структуре ряда щелочно-цинковых дифосфатов состава  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiNaZnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaKZnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_5$  и  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

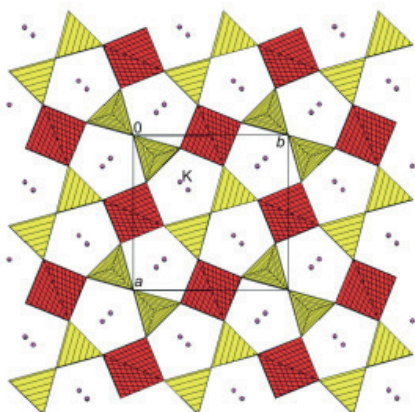
## Структура кристаллических фаз $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$

Модель структуры этих соединений выведена из структуры мелилита  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ( $a = 7,833$ ,  $c = 5,002$  Å,  $P\bar{4}2_1m$ ) [4], в котором трансляционно-эквивалентные вдоль оси  $c$  тетраэдрические слои  $[\text{MgSi}_2\text{O}_7]^{2-}$  связаны между собой катионами Ca. Поскольку в  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$



( $a = 7,687(5)$ ,  $c = 10,275(7)$  Å) и  $K_2ZnP_2O_7$  ( $a = 7,858(5)$ ,  $c = 11,322(6)$  Å) [5] параметр  $c$  примерно вдвое превышает таковой в мелилите, было предположено, что элементарная ячейка цинкофосфатов содержит два слоя, связанных плоскостью зеркального отражения. Добавление этого элемента симметрии к пространственной группе  $P\bar{4}2_1m$  переводит ее в группу  $PA_2/mnt$ .

Строение цинкофосфатного слоя  $[ZnP_2O_7]$  в  $K_2ZnP_2O_7$  показано на рис. 1.



**Рис. 1.** Слой  $[ZnP_2O_7]$  в  $K_2ZnP_2O_7$ . Здесь и ниже тетраэдры фосфора желтого цвета и меньшего размера, тетраэдры цинка — красного цвета

Слой образован дифосфатными группами, соединенными между собой тетраэдрами  $ZnO_4$ . Тетраэдр атома Zn соединен всеми вершинами с тетраэдрами групп  $P_2O_7$ , а каждый тетраэдр атома фосфора дифосфатной группы соединен только тремя вершинами с другими тетраэдрами слоя  $[ZnP_2O_7]^{2-}$ . Один атом из тетраэдра фосфора не связан с другим тетраэдрическим катионом и координирован тремя щелочными катионами. Как видно из рис. 1, в слое образуются только 5-членные циклы, состоящие из трех фосфатных и двух цинкфосфатных тетраэдров. Щелочные катионы расположены на плоскостях симметрии между слоями и координированы (в пределах до 3 Å) 8 атомами кислорода из соседних слоев  $[ZnP_2O_7]$ . Из-за малого размера 5-членных окон в слое возможная диффузия катионов в данной структуре

происходит только в межслоевом пространстве, т.е. будет носить двумерный характер.

## $\text{NaKZnP}_2\text{O}_7$

Структура  $\text{NaKZnP}_2\text{O}_7$  определена на монокристалле ( $a = 12,585(5)$ ,  $b = 7,277(5)$ ,  $c = 7,428(5)$  Å,  $\beta = 90,00(5)^\circ$ , пр. гр. симм.  $P2_1/n$  [6]). Структура представляет собой трехмерный тетраэдрический каркас из соединенных общими вершинами дифосфатных групп  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  и оксотетраэдров атомов цинка. На рис. 2 изображена схема каркаса в проекции вдоль оси  $b$ , на которой для наглядности атомы кислорода не показаны.

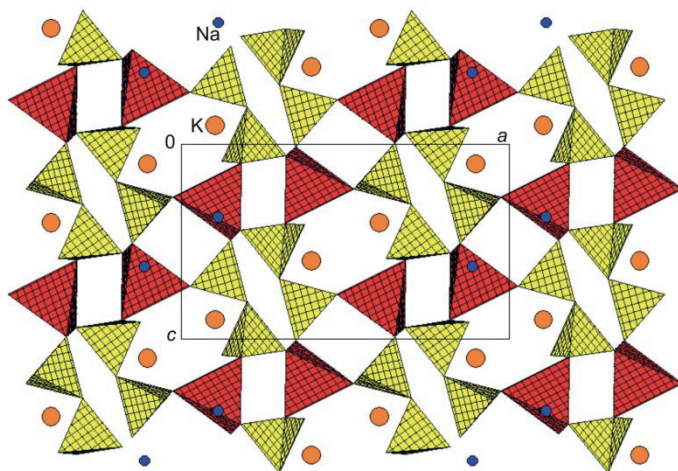


Рис. 2. Схема каркаса  $\text{NaKZnP}_2\text{O}_7$  в проекции вдоль оси  $b$

При таком рассмотрении структуры трехмерный каркас  $\text{NaKZnP}_2\text{O}_7$  может быть представлен как сочленение шестичленных колец, состоящих из двух групп  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  и двух тетраэдров  $[\text{ZnO}_4]$ . Колонки из таких колец проходят вдоль направления  $[010]$  через начало координат и центр ячейки и смещены относительно друг друга на  $1/2$  периода вдоль оси  $b$ . Кольца из соседних колонок соединяются

через связи Zn–O–P с образованием трехмерного каркаса  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ . При этом в структуре реализуется также система каналов вдоль оси *c*. Таким образом, внутри каркаса можно выделить систему пересекающихся каналов вдоль осей *b* и *c*. Концевые атомы дифосфатной группы являются неособообобщенными («висячими») вершинами тетраэдрического каркаса, т.е. данный цинкофосфатный тетраэдрический каркас относится к так называемым «разорванным» каркасам.

Атомы калия и натрия располагаются внутри каналов, причем атомы калия, как более крупные, располагаются на пересечении каналов. Координационные полиэдры атомов натрия и калия представляют собой соответственно шести- и семивершинники неправильной формы. Длины связей P–O в обоих тетраэдрах дифосфатной группы лежат в пределах 1,495–1,610 Å, причем наибольшую длину связи имеет мостиковый атом кислорода. Тетраэдрическая координация цинка образована атомами кислорода четырех соседних групп  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ . Длины валентных связей Zn–O незначительно варьируются в пределах 1,927–1,948 Å. Валентные углы O–Zn–O также близки к тетраэдрическому и их значения находятся в пределах 106,7–115,5°. Значения валентных углов Zn–O–P, лежащие в пределах 121,5–129,0°, близки аналогичным значениям в структурах  $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ .

### $\text{LiNaZnP}_2\text{O}_7$

Модель структуры найдена прямым методом в группе *Стст*,  $a = 12,431(8)$ ,  $b = 7,589(7)$ ,  $c = 6,283(6)$  Å по данным порошковой дифракции [7]. Ее уточнение методом Ритвельда показало, что катионы Li и Zn статистически занимают одну кристаллографическую позицию в центре кислородного тетраэдра, что встречается довольно часто [8]. Дифосфатная группа  $\text{P}_2\text{O}_7$  обладает *тт* симметрией. Каждый тетраэдр  $\text{MO}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Zn}$ ) соединен вершинами с 4 такими группами, в результате в структуре образуется трехмерный тетраэдрический каркас  $[\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7]^-$ . Таким образом, в структуре  $\text{LiNaZnP}_2\text{O}_7$ , которая представлена на рис. 3, реализуется смешанный тетраэдрический анионный каркас.

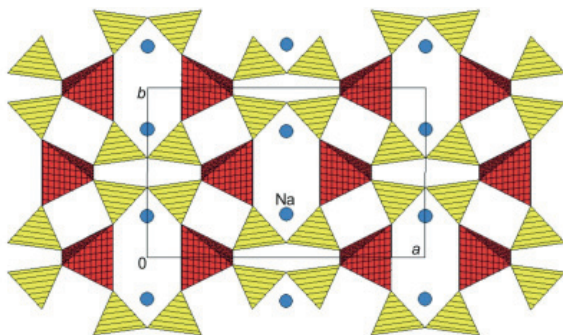


Рис. 3. Смешанный каркас в структуре  $\text{LiNaZnP}_2\text{O}_7$ . Вид вдоль оси  $c$

Наиболее распространенный способ сочленения тетраэдров в таких структурах осуществляется через обобществление вершин двумя тетраэдрами. Однако при наличии в соединениях кислородных тетраэдров атомов с валентностью 1+ и 2+, таких как  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , возможно соединение на одной вершине трех и более тетраэдров. Определяющим фактором здесь выступает баланс валентных усилий, сходящихся на атоме кислорода, и его формальный заряд 2-. В  $\text{LiNaZnP}_2\text{O}_7$  один атом O дифосфатной группы является общей вершиной трех тетраэдров:  $2[\text{MO}_4] + [\text{PO}_4]$ . При такой координации атома имеет место его полное валентное насыщение ( $3/8 + 3/8 + 5/4 = 2$ ). Атомы Na расположены в каналах вдоль оси  $c$ , образованных 6-членными кольцами из двух дифосфатных групп  $\text{P}_2\text{O}_7$  и двух тетраэдров  $\text{MO}_4$ . Координационный полиэдр атома Na представляет собой тетрагональную пирамиду, вершиной ее является мостиковый атом кислорода дифосфатной группы. Наличие связи  $\text{Na}-\text{O}_{\text{мост}}$  является причиной заметного удлинения мостиковых связей  $\text{P}-\text{O}_{\text{мост}}-\text{P}$  до 1,655 Å.

## $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$

### Высокотемпературная модификация ( $\beta$ )

Кристаллическая структура  $\beta\text{-LiKZnP}_2\text{O}_7$  определена по данным монокристаллической дифракции: пр. гр.  $Pmc2_1$ ,  $a = 12,36(2)$ ,  $b = 5,09(1)$ ,

$c = 10,26(1) \text{ \AA}$  [5]. Подобно структурам  $\text{LiNaZnP}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaKZnP}_2\text{O}_7$ , анион  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2-}$  представляет собой трехмерный тетраэдрический каркас, в котором тетраэдр  $[\text{ZnO}_4]$  соединен с четырьмя тетраэдрами  $[\text{PO}_4]$ , а фосфатный тетраэдр имеет две общие вершины с тетраэдром  $[\text{ZnO}_4]$  и одну с другим тетраэдром  $[\text{PO}_4]$ , образуя таким способом дифосфатную группу  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ . В структуре имеются две симметрично независимые группы  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ . Мостиковые атомы кислорода этих групп располагаются на зеркальных плоскостях симметрии. Как и в вышеописанных структурах, один из атомов кислорода фосфатного тетраэдра не является связующим в каркасе  $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$ . Топология каркаса представлена на рис. 4.

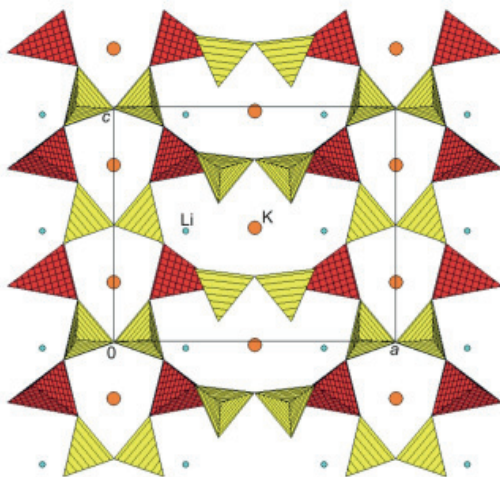


Рис. 4. Проекция каркаса  $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$  вдоль оси  $b$

Перпендикулярно осям  $b$  и  $c$  образуются 6- и 10-членные циклы из тетраэдров, а перпендикулярно оси  $a$  — только 8-членные. Таким образом, в структуре  $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$  имеется трехмерная система достаточно широких каналов, по которым может осуществляться диффузия катионов, поэтому этот тип структуры более предпочтителен для получения ее различных модификаций методом ионного обмена. На рис. 4 показано расположение катионов Li и K в полостях цинкофос-

фатного каркаса. Катионы К находятся на осях каналов, образованных 10-членными кольцами, напротив 6-членных колец. Катионы Li примыкают к стенкам этого канала и имеют тетраэдрическую координацию по кислороду. В элементарной ячейке имеется два симметрично независимых атома К, в координационную сферу (до 3,5 Å) которых входят 7 и 10 атомов кислорода.

### Низкотемпературная модификация ( $\alpha$ )

Из сопоставления дифрактограмм  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$  следовало, что их дифракционные картины в основном подобны. Расщепление ряда пиков  $\alpha$ -фазы указывает, что при нагревании она переходит в  $\beta$ -фазу с более высокой симметрией и незначительным отличием в параметрах ячейки и топологии.

В результате полнопрофильного уточнения структуры  $\alpha$ - $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$  [9] получено:  $a = 12,362(3)$ ,  $b = 5,065(1)$ ,  $c = 10,236(3)$  Å,  $\beta = 90,88(1)$ ,  $Z = 4$ , пр. гр. симм.  $Pc$  (одна из трех максимальных неизоморфных подгрупп пр. гр.  $Pmc2_1$ ). Топология структуры при этом остается неизменной и объем элементарной ячейки сохраняется. Это дает основание рассматривать полиморфное превращение  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  для  $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$  как фазовый переход второго рода.

### $\text{Li}_{12}\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_5$

В соответствии с фазовой диаграммой системы  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [10] соединение  $\alpha$ - $\text{Li}_{12}\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_5$  близко по составу к концентрационной области существования твердого раствора  $\text{Li}_{4(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,35$ ) на основе  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , однако между ними существует область несмешиваемости. С другой стороны, найденные в результате индентирования параметры элементарной ячейки  $\text{Li}_{12}\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_5$  были близки  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (ICSD № 39814, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 5,190(2)$ ,  $b = 13,902(3)$ ,  $c = 7,901(3)$  Å,  $\beta = 89,97(3)^\circ$  [11]). В связи с этим структура  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  была взята в качестве исходной модели для определения структуры  $\text{Li}_{12}\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_5$  методом Ритвельда. По результатам уточнения получены следующие параметры моноклинной элементарной

ячейки:  $a = 5,130(1)$ ,  $b = 13,454(1)$ ,  $c = 8,205(1)$  Å,  $\beta = 90,36(1)^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$  [12].

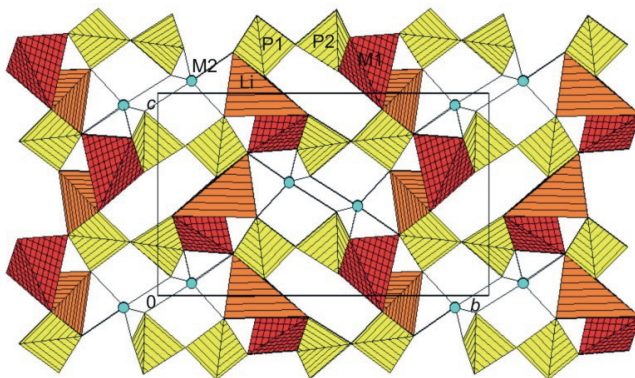


Рис. 5. Проекция структуры  $\text{Li}_{12}\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_5$  вдоль оси  $a$ . Тетраэдры лития выделены оранжевым цветом

На рис. 5 изображена проекция структуры вдоль оси  $a$ . Как видно из рисунка, в структуре можно выделить слои из дифосфатных групп, которые отстоят друг от друга на  $1/2 c$  и перпендикулярны оси  $c$ . Соседние слои соотносятся друг с другом через центр симметрии. Катионы располагаются между слоями и соединяют дифосфатные группы как внутри слоя, так и из соседних слоев. В результате образуется трехмерная сетка. Подобная структура реализуется и в соединении  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , выбранном нами в качестве исходной модели. Однако имеется значительное изменение конформации дифосфатной группы  $\text{P}_2\text{O}_7$  по сравнению с  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , которое стало результатом сильных смещений (более 1 Å) мостикового и концевых атомов кислорода дифосфатной группы. Смещения самих атомов фосфора заметно меньше ( $\sim 0,5$  Å).

В катионной части структуры уточнение заполнений показало отсутствие катионов в одной из четырех позиций, существующих в  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Из трех оставшихся позиций одна (Li) заполнена только ионами лития. Две другие ( $M1$  и  $M2$ ) являются смешанными, т.е. статистически заполнены атомами Li и Zn. Смещение катионных позиций от исходных в процессе уточнения составило 0,54, 0,92 и 0,29 Å для

Li, M1 и M2 соответственно. В процессе уточнения не накладывалось условие баланса валентности. Коэффициент заполнения позиции M1 атомами цинка равен 0,24(1) и атомами лития 0,7(3). Коэффициент заполнения позиции M2 атомами цинка равен 0,56(1) и атомами лития 0,3(2). В предположении полного заполнения обеих позиций эти значения заданы как 0,24 и 0,76 для позиции M1 и 0,56 и 0,44 для M2 и зафиксированы. Таким образом, изменения в пределах погрешности коснулись только коэффициентов заполнения позиций атомами лития. Фактор расходимости  $R_{\text{вп}}$  при этом вырос незначительно: с 0,033 до 0,036. На основании этих значений состав элементарной ячейки  $4(\text{Li}_{2,2}\text{Zn}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7)$  совпадает в пределах погрешности с данными химического состава соединения; в той же степени выполняется условие баланса валентности.

В исследованной структуре катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  образуют связи только с концевыми атомами кислорода дифосфатной группы. Атомы в позиции Li и M1 имеют искаженную тетраэдрическую координацию по атомам кислорода. Позиция M2 координирована пятью атомами кислорода в виде искаженной треугольной дипирамиды, что составляет одно из отличий структуры исследованного соединения от дифосфата лития, в которой все катионы имеют тетраэдрическую координацию.

## $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Кристаллическая структура соединения определена на монокристалле, пр. гр.  $P2_12_1$ ,  $a = 10,111(3)$ ,  $b = 12,901(4)$ ,  $c = 9,955(4)$  Å [13]. В структуре реализуется классический (все атомы кислорода участвуют в вершинно-мостиковых связях) тетраэдрический каркасный анион  $[\text{Zn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}]^{2-}$ , состоящий из дифосфатных групп  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  и соединенных с ними общими вершинами тетраэдров  $[\text{ZnO}_4]$ . На этом основании структурная формула исследованного соединения должна быть записана как  $\text{K}_2(\text{Zn}_3\text{P}_4\text{O}_{14})$ . Структура цинкофосфата представлена на рис. 6.

Пр. гр.  $P2_12_1$  характеризуется наличием непересекающихся двойных винтовых осей, направленных вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Каждая из этих осей генерирует спиральную цепь из кислородных тетраэдров Zn и P,



соединенных общими вершинами. Так, вдоль осей  $2_1$ , параллельных  $b$ , можно выделить цепи, состоящие из 6 тетраэдров атомов цинка и дифосфатных групп в периоде. Вдоль двойных винтовых осей, параллельных  $a$  и  $c$ , также можно вычленить цепи с чередованием тетраэдров цинка и фосфора (4 тетраэдра в периоде). Эти цепочки имеют общие тетраэдры, что приводит к образованию весьма сложного трехмерного каркаса.

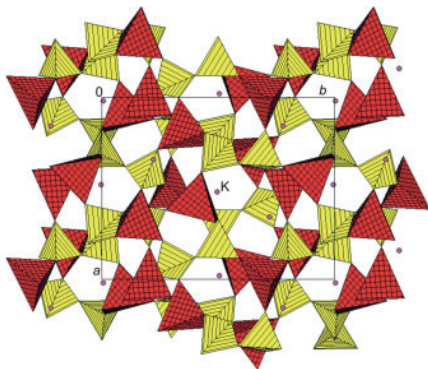


Рис. 6. Структура цинкофосфата  $K_2(Zn_3P_4O_{14})$  вдоль оси  $c$

В координационное окружение атомов калия на расстояниях до  $3,2 \text{ \AA}$  входят 8 атомов О. Следует отметить отсутствие какой-либо корреляции между длинами связей Zn–O, P–O и координацией атома О катионами К, что свидетельствует о слабом влиянии ионной связи К–О на достаточно сильные валентные взаимодействия P–O и Zn–O.

Структуры исследованных соединений уникальны тем, что в присутствии щелочного катиона атомы цинка встраиваются в анионную структуру и совместно с фосфором образуют смешанный тетраэдрический анион. Таким образом, гетеровалентные тетраэдры  $[PO_4]^{3-}$  и  $[ZnO_4]^{6-}$  выступают в качестве основных строительных единиц, образующих структуры с различной топологией в виде слоев ( $Na_2ZnP_2O_7$  и  $K_2ZnP_2O_7$ ) или трехмерных каркасов ( $LiNaZnP_2O_7$ ,  $LiKZnP_2O_7$ ,  $NaKZnP_2O_7$ ,  $Li_{12}Zn_4(P_2O_7)_5$  и  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ ). Смешанный анионный радикал в силу своей гибкости, обусловленной вершинно-мостико-

вым сочленением тетраэдров и варьированием в достаточно широких пределах углов Zn–O–P (117,1–147,8) и P–O–P (120,5–142,3), а также возможности объединения трех тетраэдров в одной вершине ( $\text{LiNaZnP}_2\text{O}_7$ ), приспосабливается к катионной основе. Все исследованные кристаллические структуры являются продуктами конденсации замкнутых циклов размером от 5 до 10 Å, образованных оксотетраэдрами фосфора и цинка, число которых варьируется от 4 до 10. Это позволяет предполагать наличие таких же тетраэдрических циклов и/или их фрагментов в стеклах соответствующего состава.

Полученные структурные данные представляют интерес как для фундаментальной науки, так и с практической точки зрения, т.к. имеют совершенно конкретное прикладное, материаловедческое значение. Известно, что фосфаты щелочных металлов — типичные представители стеклообразующих систем, а это стимулирует проведение целенаправленного поиска новых перспективных соединений и фаз переменного состава для синтеза стекла и стеклокристаллических материалов в широком диапазоне составов с заданным комплексом физико-технических свойств. Кроме того, в соединениях с каркасным типом структуры неравномерное по структуре распределение заряда совместно с наличием каналов и полостей делает эти соединения перспективными при поиске новых твердотельных материалов для нелинейной оптики и электротехники. Как показало исследование, для смешанных щелочно-цинковых дифосфатов характерна склонность к образованию большого числа соединений и изоморфным замещениям как в катионной, так и в анионной подрешетках, что представляет широкие возможности для модифицирования их свойств и получения материалов различного функционального назначения.

## Литература

- 1 Бондарь И. А., Мальшиков А. Е. Фосфаты элементов четвертой группы. СПб.: Наука, 1992. 205 с.
- 2 Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 2 / Отв. Ред. Ф. Я. Галахов. Л.: Наука, 1986. 359 с.
- 3 Quinn C. J., Beall G. H., Dickenson J. E. Alkali

pyrophosphate glasses for polymer blends // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 31-C. 1992. Vol. 4. P. 79–84. 1992. Vol. 4. P. 79–84.

4. Swaison I. P., Dove M. T., Schmahl W. W., Putnis A. Neutron Diffraction Study of the AkerManite-Gehlenite Solid Solution Serie // Phys. Chem. Minerals (Germany). 1992. Vol. 19. P. 185.

5. Шепелев Ю. Ф., Петрова М. А., Новикова А. С., Лапшин А. Е. Структура кристаллических фаз  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$  в стеклообразующей системе  $\text{M}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) // Физ. и хим. стекла. 2002. Т. 28. № 5. С. 451–458.

6. Шепелев Ю. Ф., Лапшин А. Е., Петрова М. А. Кристаллическая структура дифосфата натрия, калия и цинка  $\text{NaKZnP}_2\text{O}_7$  // Ж. структ. химии. 2006. Т. 47. № 6. С. 1109–1113.

7. Шепелев Ю. Ф., Лапшин А. Е., Петрова М. А., Новикова А. С. Кристаллическая структура  $\text{LiNaZnP}_2\text{O}_7$  в стеклообразующей системе  $\text{Li}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 5. С. 949–952.

8. Сандомирский П. А., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 204 с. 9. Лапшин А. Е., Петрова М. А. Синтез и кристаллическая структура низкотемпературной модификации  $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$  // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 6. С. 841–847.

10. Микиртичева Г. А., Шитова В. И., Петрова М. А. [и др.] Диаграмма состояния системы  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 3. С. 462–467.

11. Якубович О. В., Мельников О. К. Кристаллическая структура  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 815–820.

12. Лапшин А. Е., Петрова М. А. Синтез и кристаллическая структура низкотемпературной модификации  $\text{Li}_{12}\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_5$  // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 96–102.

13. Лапшин А. Е., Петрова М. А., Шепелев Ю. Ф. Кристаллическая структура  $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$  // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 6. С. 815–821.

# С. В. Кривовичев

## Структурная сложность минералов: новые данные и количественные оценки

### Введение

Минералогия как учение о минералах — кристаллических соединениях природного происхождения — только отчасти пересекается с неорганической химией ввиду высокой химической сложности природных систем и многостадийности процессов их образования и преобразования. Из шести тысяч минеральных видов, известных на сегодняшний день, только около двух третей имеют синтетические аналоги, полученные в лабораторных условиях. Как указывал выдающийся российский минералог А. П. Хомяков, «...безуспешность попыток получения искусственных аналогов многих минералов отражает коренные различия в условиях природного и лабораторного синтеза, прежде всего недоступную для экспериментального изучения многокомпонентность природных сред, протяженность геологического времени как фактора, способствующего появлению минералов с очень узкими полями устойчивости, считающихся при опытах «неравновесными», участие в процессах минералообразования сложнейших комбинаций компонентов и фаз (протоминералов)...», которые могут играть посредническую роль «...структурных заготовок, подложек, катализаторов, стабилизаторов и т.п.» [1].

Отличительной особенностью минералогии по сравнению со структурной неорганической химией и кристаллохимией является ее эволюционная составляющая, отражающая тот факт, что минералы являются продуктами геологических процессов, протекавших в мас-

штабах времени возникновения и развития Вселенной, Солнечной системы и планеты Земля. В последнее время эволюционная минералогия, понятие о которой было введено в трудах советских ученых в 1970–1980-х гг. [2–6], получила новое развитие в работах американских минералогов [7–11], не всегда отдающих должное заслугам нашей науки. Механизмы эволюционного развития минерального мира существенным образом отличаются от механизмов биологической эволюции — в первую очередь в их информационном аспекте. Действительно, принципы хранения и обработки информации в живых и неживых системах в корне различаются, как различается и видовое разнообразие в царстве минералов и царствах живых существ. В настоящей работе на основе недавно введенных нами количественных характеристик [12–16] рассматриваются общие особенности сложности минерального мира и проводится их предварительное сравнение со сложностью биологических систем.

### Сложность кристаллической структуры как количество информации

Понятие количества информации было развито в связи с созданием математической теории связи [17]. Количество информации измеряется в битах (от англ. binary digits). Рассмотрим некоторое сообщение  $H$ , состоящее из  $n$  символов из некоторого алфавита  $S$ , в котором ровно  $s$  различных символов. Если  $p_1, p_2, \dots, p_{s-1}, p_s$  — нормированные вероятности обнаружения соответствующих символов в  $H$ , т.е.

$$\sum_{i=1}^s p_i = 1, \quad (1)$$

то количество информации  $I_H$  в сообщении  $H$  рассчитывается по формуле Шеннона как

$$I_H = \sum_{i=1}^s p_i \log_2 p_i = 1, \quad (2)$$

где количество информации измеряется в битах на один символ. Чтобы найти полное количество информации, достаточно умножить значение  $I_H$  на число  $n$  символов в сообщении.

В работе [12] мы предложили рассматривать содержимое приведенной<sup>1</sup> элементарной ячейки кристаллической структуры как сообщение, а содержащиеся в ней атомы — как символы. При этом два атома являются эквивалентными, если они принадлежат одной и той же правильной системе точек, т.е. симметрично эквивалентны относительно операций данной пространственной группы. Пусть  $m_i$  — кратность  $i$ -й правильной системы точек в приведенной ячейке, а  $v$  — полное число атомов в этой ячейке. Тогда вероятность случайного выбора атома из  $i$ -й системы равна

$$p_i = m_i/v. \quad (3)$$

Применяя формулу Шеннона (2), можно оценить количество информации на атом в структуре как

$$I_G = -\sum_{i=1}^s p_i \log_2 p_i, \quad (4)$$

а полное количество информации на ячейку как

$$I_{G,\text{total}} = -v \sum_{i=1}^s p_i \log_2 p_i. \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) дают численные оценки сложности кристаллической структуры. При этом количество  $I_G$  информации на атом представляет собой отрицательный вклад в конфигурационную энтропию кристаллической структуры, т.е. является одной из составляющих полной термодинамической энтропии кристалла [18].

## Сложность кристаллических структур неорганических соединений

Для детального анализа сложности кристаллических структур неорганических соединений были использованы кристаллографические данные, собранные в Базе данных неорганических кристаллических структур (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD). Расчеты проводились с использованием пакета кристаллохимических программ TOPOS, созданного В. А. Блатовым и др. [19].

---

<sup>1</sup> Напомним, что приведенной элементарной ячейкой называется примитивная ячейка, не содержащая дополнительных трансляций.

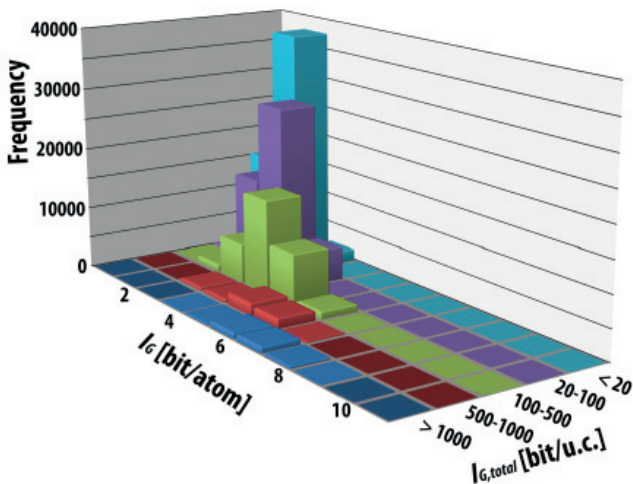
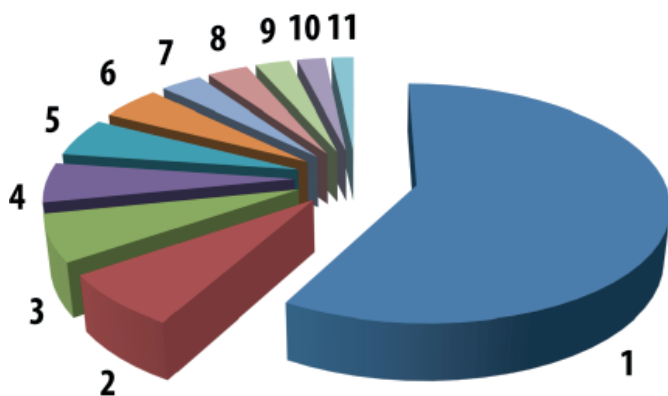


Рис. 1. Гистограмма распределения кристаллических структур неорганических соединений по количествам информации на атом и на приведенную элементарную ячейку

На рис. 1 показана гистограмма распределения кристаллических структур неорганических соединений по параметрам сложности  $I_G$  и  $I_{G, total}$ . Как можно видеть, большинство данных в базе ICSD относятся к относительно простым структурам ( $I_{G, total} < 100$  бит/элементарную ячейку = э.я.), что отражает как степень изучения неорганических фаз вообще, так и столетнюю историю развития рентгеноструктурного анализа: от расшифровки достаточно простых структур ко все более и более сложным.

На рис. 2 показано распределение 2000 наиболее сложных кристаллических структур по классам неорганических соединений. Из них около 90% составляют кристаллические структуры, содержащие нанокластеры, причем 82% занимают полиоксометаллаты Mo, W и V. Среди других классов имеют место оксиды и соли кислородных кислот (т.е. силикаты, сульфаты, бораты и т.п.), цеолиты и микропористые материалы, интерметаллиды, бориды и силициды, сверхструктуры простых структурных типов, сульфиды и селениды, и галогениды.

Наиболее сложную неорганическую структуру, известную на сегодняшний день, имеет интерметаллическое соединение  $\text{Al}_{55,4}\text{Cu}_{5,4}\text{Ta}_{39,1}$  (АСТ-71) [20, 21]. Количество структурной информации для него составляет 48538,637 бит/э. я., тогда как приведенная ячейка содержит  $\nu = 5814$  атомов, а количество информации на атом  $I_G$  равно 8,349 бит. Исключительная сложность этой структуры объясняется тем, что она представляет собой комбинацию различных структурных модулей, производных от более простых прототипов.



**Рис. 2.** Распределение 2000 наиболее сложных кристаллических структур по классам неорганических соединений. Условные обозначения:

- 1 — Mo-W-V-полиоксометаллаты; 2 — оксиды и соли кислородных кислот;  
 3 — структуры с нанокластерами; 4 — цеолиты и другие микропористые материалы; 5 — интерметаллиды, включая бориды и силициды; 6 — структуры с фуллеренами; 7 — структуры с уранил-пероксидными наносферами;  
 8 — сверхструктуры простых структурных типов;  
 9 — Nb-Ti-полиоксометаллаты; 10 — сульфиды и селениды; 11 — галогениды

В структуре  $\text{Al}_{55,4}\text{Cu}_{5,4}\text{Ta}_{39,1}$  фуллереноподобные кластеры  $\text{Al}_{12}\text{Ta}_{28}$  с 40 гранями и 76 вершинами соединяются через пятнадцативершинники  $\text{Ta}_{15}$  в пористый каркас (рис. 3, а), в широких полостях которого располагаются супертетраэдрические кластеры двух типов. Кластеры первого типа (рис. 3, б, с) состоят из 146 двенадцативершинников  $\text{Al}_{12}$ , в центре каждого из которых находится атом Ta. Кластеры второго



типа (рис. 3, *e*) образованы десятью фуллереноподобными комплексами  $Al_{102}Ta_{57}$ . Супертетраэдрические кластеры образуют два взаимопроникающих алмазоподобных каркаса (рис. 3, *d*) и вместе с пористым каркасом из кластеров  $Al_{12}Ta_{28}$  формируют кристаллическую структуру колоссальной сложности (рис. 3, *f*).

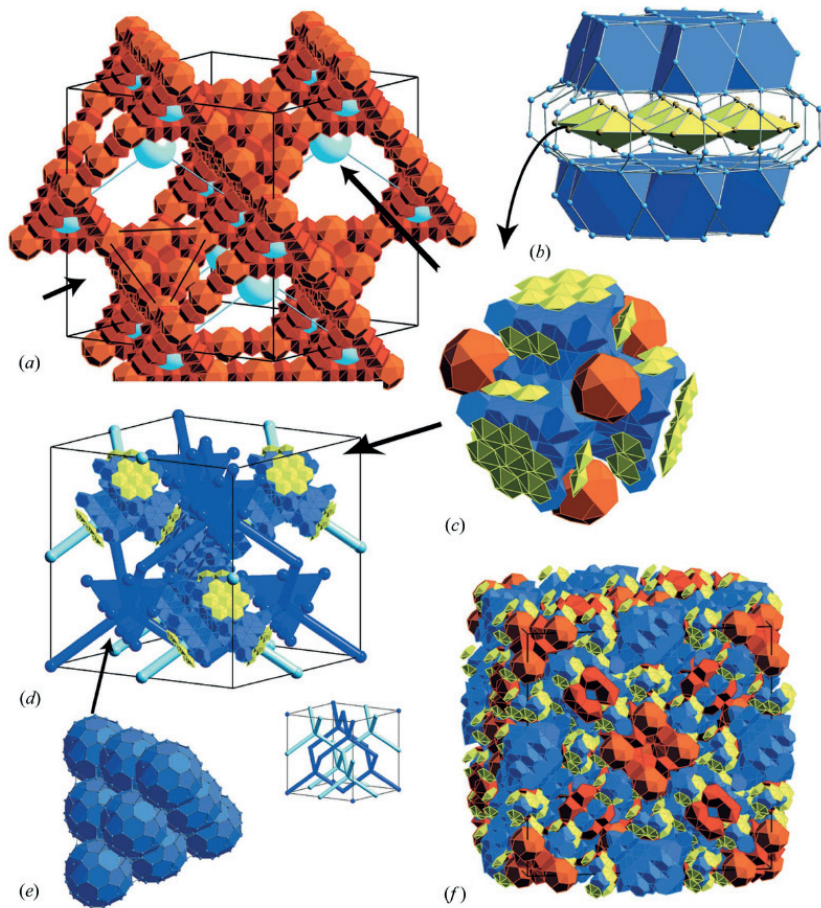


Рис. 3. Структура  $Al_{55.4}Si_{5.4}Ta_{39.1}$  — самая сложная неорганическая кристаллическая структура [20, 21]

## Структурная сложность минералов

Для анализа структурной сложности минералов из базы ICSD был выбран 19351 набор данных, относящихся к кристаллическим структурам природных соединений. Из них было отобрано 3949 наборов согласно следующим критериям: (1) для одного и того же минерала выбирался набор данных с наиболее точными и полными значениями атомных координат (например, для гидратированных структур выбирались данные с определенными позициями атомов водорода); (2) если для одного и того же минерала кристаллические структуры определялись в разных пространственных группах (например, для упорядоченных и разупорядоченных разновидностей), все доступные варианты принимались во внимание.

Статистический анализ полученного массива данных показал, что средние значения информационной сложности для минералов составляют 228(6) бит/э. я. и 3,23(2) бит/атом. Полученные данные также позволили провести классификацию минералов по структурной сложности на 5 категорий: весьма простые, простые, среднесложные, сложные и весьма сложные. Критерии классификации и примеры минералов приведены в табл. 1. Следует отметить, что большинство породообразующих минералов относится к трем первым категориям сложности, хотя имеют место и исключения. Так везувиан — характерный минерал скарнов — имеет весьма сложную кристаллическую структуру по причине ее модулярного характера. Как было показано еще в 1931 г. [22], основу его структуры составляют одномерные стержни, вырезанные из кристаллической структуры гроссуляра  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Чередясь в шахматном порядке, эти стержни оставляют в пространстве структуры одномерные каналы, в которых наблюдается достаточная сложная система катионных замещений и образование упорядоченных подструктур в зависимости от температуры (таким образом, катионное упорядочение в везувианах является типоморфным признаком) [23, 24].

В табл. 2 приведен список из двадцати самых структурно сложных минеральных видов. Минералы из этого списка представляют собой примеры наиболее важных механизмов, порождающих высокую ин-

формационную сложность, а именно: (а) образование сложных каркасов в микропористых алюмосиликатах — цеолитах и фельдшпатоидах; (б) несоразмерность разнородных структурных комплексов, приводящая к возникновению сложных топологий в слоистых структурах; (в) присутствие наноразмерных структурных единиц (кластеров, стержней, слоев); (г) наличие химически и структурно разных модулей.

Таблица 1. Классификация минералов по структурной сложности

Категория	$I_{G, \text{total}}$ [бит/э. я.]	Количество минералов	Примеры
весьма простые	0–20	600	алмаз, самородная медь, галит, уранинит, флюорит, кварц, корунд, рингвудит, кальцит, доломит, циркон, гетит, лепидокрокит
простые	20–100	1100	алунит, ярозит, нефелин, кизерит, каолинит, диопсид, форстерит, ортоклаз, альбит, биотит 1М
средне- сложные	100–500	1800	энстатит, цоизит, биотит 2М <sub>1</sub> , лейцит, апатит, натролит, пироп, гроссуляр, берилл, ставролит, актинолит, коэсит, минералы надгруппы турмалина, анальцим, борацит
сложные	500–1000	300	эвдиалит, стенструпин, кокимбит, сапфирин, алюминит
весьма сложные	>1000	100	везувиан, паулингит, буаззерит, ашкрофтин-(Y), бементит, антигорит

Наиболее сложным минеральным видом на 2016 г. является паулингит — минерал из группы цеолитов состава  $K_6Ca_{16}(Al_{38}Si_{130}O_{336})(H_2O)_{113}$  [25], для которого полное количество информации на ячейку составляет 6766,998 бит. Заметим, что паулингит как один из наиболее сложных неорганических объектов был отмечен еще в работах А. Маккея [26], а также рассматривался в целом ряде недавних работ отечественных авторов [27–29].

Таблица 2. Двадцать структурно наиболее сложных минералов и их информационные характеристики

Название минерала	Химическая формула	Пр. гр.	$\nu$	$I_c$ [бит/атом]	$I_{c, \text{total}}$ [бит/э. я.]
Паулингит	$K_6Ca_{16}(Al_{38}Si_{30}O_{336})(H_2O)_{113}$	<i>Im-3m</i>	1278	5,295	6766,998
Фанташьеит	$(Na_{82.5}Ca_{33}K_{16.5})(Al_{99}Si_{99}O_{396})(SO_4)_{33}(H_2O)_6$	<i>P-3</i>	821	7,245	5948,330
Сахрофанит	$Na_61K_{19}Ca_{32}(Si_{84}Al_{84}O_{336})(SO_4)_{26}Cl_2F_6 \cdot 2H_2O$	<i>P-62c</i>	834	6,376	5317,353
Менделеевит-(Ce)	$CS_{12}(□, K)_6(REE, Ca, □)_{30}(Si_{70}O_{175})(H_2O, OH, F)_{35}$		658	5,165	3398,878
Буазерит	$Bi_6(Mg, Co)_{11}Fe_{14}(AsO_4)_{18}O_{12}(OH)_4(H_2O)_{86}$	<i>P2_1/n</i>	446	6,805	3035,201
Мегациклит	$Na_{16}K_2(Si_{18}O_{36})(OH)_{18}(H_2O)_{38}$	<i>P2_1/c</i>	436	6,768	2950,928
Ванденрисшеит	$Pb_{1.5}((UO_2)_{10}O_6(OH)_{11})(H_2O)_{11}$	<i>Pbca</i>	480	5,907	2835,307
Джузеппеит	$Na_{42}K_{16}Ca_8(Si_{48}Al_{48}O_{192})(SO_4)_{10}Cl_2(H_2O)_5$	<i>P31c</i>	430	6,333	2723,097
Стильпномеалан	$KFe_8(AlSi_{11}O_{28})(OH)_8(H_2O)_2$	<i>P-1</i>	336	7,392	2483,819
Ставелотит-(La)	$La_3Mn_3Cu(Fe_7Mn_{19})(Si_2O_7)_6O_{30}$	<i>P3_1</i>	351	6,870	2411,498
Роджермитчеллит	$Na_{12}(Sr, Na)_{24}Ba_4Zr_4Si_{78}(B, Si)_{12}O_{246}(OH)_{24}(H_2O)_{18}$	<i>P-3c</i>	438	5,298	2320,653
Парсетгенсит	$K_{7.5}Mn_{49}(Si_{64.5}Al_{7.5}O_{168})(OH)_{50}$	<i>C2/m</i>	351	6,581	2309,820
Апджонит	$MnAl_2(SO_4)(H_2O)_{22}$	<i>P2_1/c</i>	356	6,476	2305,361
Тункиит	$Na_{31}KAl_6(Si_{36}Al_6O_{144})(SO_4)_{10}Cl_8$	<i>P3</i>	324	6,946	2250,397
Антигорит M	$Mg_{8.823}(Si_2O_5)(OH)_{3.639}$	<i>P1m1</i>	291	7,518	2187,799
Чертнерит	$Ca_4Ca_3Cu_3(Si_{12}Al_2O_{48})(OH)_8(H_2O)_{20}$	<i>Fm-3m</i>	505	4,222	2132,228
Фарнезеит	$Na_{46}Ca_{10}(Al_{42}Si_{42}O_{168})(SO_4)_{12}(H_2O)_6$	<i>P6_3/m</i>	394	5,315	2094,012
Кирхерит	$Na_{90}Ca_{36}K_{18}(Al_{108}Si_{108}O_{432})(SO_4)_{36}(H_2O)_6$	<i>R32</i>	341	6,019	2052,539
Баннистерит	$KMn_{10}(Si_{15}AlO_{38})(OH)_8(H_2O)_6$	<i>A2/a</i>	320	6,347	2031,017
Мутинаит	$NaCa(Al_{15}Si_{31}O_{48})(H_2O)_{15}$	<i>Pnma</i>	360	5,625	2025,067

С генетической точки зрения наиболее разумное объяснение высокой сложности паулингита, как и многих других весьма сложных цеолитных структур, состоит в предположении об их кристаллизации путем самосборки наноразмерных кластеров, в готовом виде существовавших в кристаллизационной среде. Отметим также, что среди цеолитных каркасов паулингитовый каркас PAU является вторым по топологической сложности (4763,456 бит/э. я.) после каркаса SFV, описанного в кристаллической структуре синтетического цеолита SSZ-57 [30], его топологическая сложность составляет 19 557,629 бит/э. я. (см. [15]).

Таким образом, можно констатировать, что несмотря на высокую сложность природных систем, минералы не являются структурно более сложными, чем неорганические соединения, полученные в лабораторных условиях, — самое сложное искусственное соединение ( $\text{Al}_{55,4}\text{Cu}_{5,4}\text{Ta}_{39,1}$ ) примерно в восемь раз сложнее самого сложного минерала (паулингит). Подобным образом количество топологической информации для самого сложного синтетического цеолита (SSZ-57) примерно в пять раз превышает таковое для материала природного происхождения (паулингит).

## Информация в живых и неживых системах

Наиболее интересным является сопоставление сложности неорганических (в частности, минеральных) структур со сложностью биологических структур, например со сложностью молекул ДНК в различных организмах. Для примера рассмотрим молекулу ДНК одного из простейших живых организмов — бактерии *E. coli*. Как известно, молекула ДНК представляет собой цепочку из аминокислот (называемых также нуклеотидами) четырех типов: аденин (А), тимин (Т), цитозин (С) и гуанин (G). В ДНК *E. coli* эти четыре нуклеотида встречаются примерно в равных отношениях, в связи с чем вероятность обнаружения каждого из них в цепочке составляет  $1/4$ , что приводит к количеству шенноновской информации на один нуклеотид, равному 2 битам. Всего же в ДНК *E. coli* насчитывается порядка 4000 000 ну-

клеотидов [31], т.е. ее общее количество информации — 8000 000 бит. Таким образом, сложность генома простейшего живого организма превышает сложность сложнейшего неорганического соединения примерно на три порядка, т.е. в тысячу раз. Если представить самый сложный минерал как страницу текста, то самый простой живой организм составит том из тысячи страниц, причем здесь не учитывается смысловая (семантическая) нагрузка содержимого, играющая в биологических системах первостепенную роль.

Поразительны также отличия в разнообразии живых существ и минералов. Согласно последним оценкам [32], количество описанных на сегодняшний день биологических видов составляет около 1200 000, тогда как общее количество только эукариотов (ядерных организмов) оценивается как 8700 000 видов. В разительном контрасте от этих цифр находится количество известных минеральных видов — оно не превышает 6000, т.е. составляет величину, на три порядка меньшую. Эти данные еще раз подчеркивают уникальную информационную пластичность жизни, порождающую обилие форм и структур.

## Литература

1. Хомяков А. П. Системы природных и искусственных соединений как пересекающиеся множества // Зап. Всеросс. минерал. о-ва. 1994. Т. 123. Вып. 4. С. 40–43.
2. Жабин А. Г. Существует ли эволюция видообразования минералов на Земле? // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 1.
3. Юшкин Н. П. Эволюционные представления в современной минералогии // Записки ВМО. 1982. Т. 116. № 4. С. 432–442.
4. Рундквист Д. В. Использование закономерностей развития минеральных образований во времени при прогнозно-металлогенических исследованиях // Записки ВМО. 1982. Т. 116. № 4. С. 407–421.
5. Жабин А. Г. Проблемы филогении минералов // Новые идеи в генетической минералогии. Л. Наука, 1983. С. 7–12.
6. Смирнова Н. Л., Белов Н. В. Эволюция в системе структурных типов // История и методология естественных наук. М., 1979. С. 94–102.

7. Hazen R. M., Papineau D., Bleeker W., Downs R. T., Ferry J. M., McCoy T. J., Sverjensky D. A., Yang H. Mineral evolution // *Amer. Mineral.* 2008. P. 1693–1720.
8. Hazen R. M., Ewing R. C., Sverjensky D. A. Evolution of uranium and thorium minerals // *American Mineralogist.* 2009. Vol. 94. P. 1293–1311.
9. Hazen R. M., Ferry J. M. Mineral evolution: Mineralogy in the fourth dimension // *Elements.* 2010. Vol. 6. P. 9–12.
10. Sverjensky D. A., Lee N. The great oxidation event and mineral diversification // *Elements.* 2010. Vol. 6. P. 31–36.
11. Hazen R. M., Bekker A., Bish D. L., Bleeker W., Downs R. T., Farquhar J., Ferry J. M., Grew E. S., Knoll A. H., Papineau D., Ralph J. P., Sverjensky D. A., Valley J. W. Needs and opportunities in mineral evolution research // *American Mineralogist.* 2011. Vol. 96. P. 953–963.
12. Krivovichev S. V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // *Acta Crystallogr.* 2012. Vol. A68. P. 393–398.
13. Krivovichev S. V. Information-based measures of structural complexity: application to fluorite-related structures // *Struct. Chem.* 2012. Vol. 23. P. 1045–1052.
14. Krivovichev S. V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Miner. Mag.* 2013. Vol. 77. P. 275–326.
15. Krivovichev S. V. Structural and topological complexity of zeolites: An information-theoretic analysis // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. Vol. 171. P. 223–229.
16. Krivovichev S. V. Structural complexity of minerals and mineral parageneses: information and its evolution in the mineral world / T. Armbruster, R. M. Danisi (eds.). *Highlights in Mineralogical Crystallography.* 2015. Berlin Boston: de Gruyter. P. 31–74.
17. Shannon C. E. A mathematical theory of communication // *Bell System Techn. J.* 1948. Vol. 27. P. 379–423, 623–656.
18. Krivovichev S. V. Structural complexity and configurational entropy of crystals // *Acta Crystallogr. B.* 2016. В печати.
19. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Serezhkin V. N. TOPOS3,2 — a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 2000. Vol. 33. P. 1193.
20. Conrad M., Harbrecht B., Weber T., Jung D. Y., Steurer W. Large, larger, largest — a family of cluster-based tantalum copper aluminides with giant unit cells. II. The cluster structure // *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. B65. P. 318–325.
21. Weber T., Dshemuchadse J., Kobas M., Conrad M., Harbrecht B., Steurer W. Large, larger, largest — a family of cluster-based tantalum copper

aluminides with giant unit cells. I. Structure solution and refinement // *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. B65. P. 308–317.

22. Warren B. E., Modell D. I. The structure of vesuvianite // *Z. Kristallogr.* 1931. Bd. 78. S. 422–432.

23. Allen F. M., Burnham C. W. A comprehensive structure-model for vesuvianite: Symmetry variation and crystal growth // *Can. Mineral.* 1992. Vol. 30. P. 1–18.

24. Gnos E., Armbruster T. Relationship among metamorphic grade, vesuvianite rod polytypism, and vesuvianite composition // *Amer. Mineral.* 2006. Vol. 91. P. 862–870.

25. Gordon E. K., Samson S., Kamb W. B. Crystal structure of the zeolite paulingite // *Science.* 1966. Vol. 154. P. 1004–1007.

26. Mackay A. L., Klinowski J. Towards a grammar of inorganic structure // *Comp. Math. Appl.* 1986. Vol. B12. P. 803–824.

27. Shevchenko V. Ya., Krivovichev S. V. Where are genes in paulingite? Mathematical principles of formation of inorganic materials on the atomic level // *Struct. Chem.* 2008. Vol. 19. P. 571–577.

28. Илюшин Г. Д., Блатов В. А. Компьютерное моделирование самосборки кристаллической структуры паулингита из супраполиэдрических нанокластеров-прекурсоров K6, K16 и K20 // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. С. 80–88.

29. Блатов В. А., Илюшин Г. Д. Геометрический и топологический анализ кристаллических структур цеолитов методом тайлингов: модель строения NaK-паулингита (PAU) // *Журнал неорганической химии.* 2011. Т. 56. С. 1865–1870.

30. Baerlocher Ch., Weber T., McCusker L. B., Palatinus L., Zones S. I. Unraveling the perplexing structure of the zeolite SSZ-57 // *Science.* 2011. Vol. 333. P. 1134–1137.

31. Bradley W. L. Information, entropy and the origin of life / W. A. Dembski, M. Ruse, eds. *Debating Design. From Darwin to DNA.* New York: Cambridge University Press. 2006. P. 331–351.

32. Mora C., Tittensor D. P., Adl S., Simpson A. G. B., Worm B. How many species are there on Earth and in the ocean? // *PLOS Biology.* 2011. Vol. 9. e1001127.



# **Р. С. Бубнова**

## **Кристаллохимический дизайн боратных материалов с особыми структурно- физическими свойствами**

Характерной чертой современного развития науки является ее междисциплинарность — интеграция различных наук: химии, кристаллографии, физики, материаловедения для решения проблем; при этом нередко академическая и университетская науки совместно решают общие проблемы. Примером такой плодотворной интеграции в науке является создание фундаментального направления «высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов» в лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН, которое развивается в научном сотрудничестве с кафедрой кристаллографии СПбГУ под руководством проф. С. К. Филатова. Практическое применение принципов высокотемпературной кристаллохимии состоит в разработке фундаментальной основы для развития материаловедения и кристаллофизики, создания и применения новых перспективных материалов.

Одной из актуальных и фундаментальных проблем материаловедения, востребованных практикой, является разработка основ создания новых перспективных кристаллических, стеклокерамических и стеклообразных материалов с управляемыми свойствами на основе боратов и боросиликатов. Исследования в Лаборатории структурной химии оксидов, направленные на решение этой проблемы, привели к созданию нового направления — термической структурной химии боратов и боросиликатов: на основании полученного экспериментального материала о строении и термическом поведении выдвинуты принципы высокотемпературной кристаллохимии, выявлены

общие закономерности термического поведения их кристаллических структур и, по аналогии, стекол [1–7]. В перспективе, применяя разработанные для боратов подходы, возможно создание новых фундаментальных направлений — высокотемпературной кристаллохимии других классов кислородных соединений — нитратов, карбонатов, силикатов, ванадатов и т.п.

Лаборатория структурной химии оксидов относительно молода и немногочисленна — она образована в 2006 г., однако идеи исследований кислородосодержащих соединений бора, реализуемые в лаборатории, были заложены еще в проекте будущего Института — основатель и первый директор Института химии силикатов РАН академик И. В. Гребенщиков особо выделил среди соединений кремния класс боросиликатов, перспективный для исследований благодаря своим свойствам и востребованностью практикой. Одним из основных направлений, созданных школой И. В. Гребенщикова, является физико-химический анализ силикатных систем. Еще до основания Института ученые этой школы изучали фазовые диаграммы стеклообразующих боратных, боросиликатных и силикатных систем, физико-химические свойства стекол, разрабатывали методы и аппаратуру для их исследований. Важнейшим результатом работ в этом направлении стали справочники диаграмм состояния систем, которыми пользуются до сих пор. Первые тома выходили под редакцией чл. — корр. АН СССР Н. А. Торопова с 1965 г. [8].

Исторически достижения в химии боратов и боросиликатов заложили основу для развития многих научных и технологических направлений, связанных с бором, несмотря на то что бораты являются лишь небольшой частью соединений бора. Со времен Ф. Шотта бораты традиционно находят применение при производстве стекол, т.к. введение  $B_2O_3$  снижает температуру плавления, вязкость, поверхностное натяжение и склонность расплава стекла к кристаллизации, увеличивает термическую и химическую стойкость, улучшает химические свойства, повышает прочность на удар. Соответственно традиционно около 50% природных и синтетических соединений бора используют при производстве боросиликатных стекол — материала, обладающего уникальной стойкостью к термошоку и высокой хими-

ческой стойкостью, около 30% — при производстве моющих средств и приблизительно 5% — при производстве эмалей, глазурей, керамики, металлургических флюсов и т.п.

В последние несколько десятилетий бораты нашли новые области применения, благодаря обнаружению нелинейно-оптических, люминесцентных, пьезоэлектрических и других полезных функциональных свойств у ряда боратов. Простые и сложные бораты и боросиликаты щелочных, щелочноземельных, редкоземельных (и висмута) металлов успешно применяются в современной технике, разработаны технологии получения этих материалов. Многие из них характеризуются высокой химической устойчивостью, термо- и радиационной стойкостью, обладают высоким порогом лазерного возбуждения, оптической однородностью, широкой областью прозрачности и т.д. Несмотря на изобилие неорганических материалов, предлагаемых в качестве оптических сред, число оптических матриц, пригодных для практических приложений, весьма ограничено. Функциональные свойства боратов инициируют поиск и изучение новых боратов для их применения в качестве материалов для оптоэлектроники (оптоэлектронные системы и устройства), люминофоров, лазеров и других практических приложений. Хорошо известно, что структурно-чувствительные свойства фаз — не только термическое расширение, но и линейные и нелинейно-оптические, пьезоэлектрические, люминесцентные и другие свойства — обусловлены кристаллическим строением вещества — размерностью и расположением их катионных и анионных комплексов, дефектностью структуры. В частности, считается, что именно наличие в боратах бора в треугольной и тетраэдрической координациях и «жестких» борокислородных групп отвечает за проявляемые ими оптические свойства. Чтобы выявить зависимость физических свойств материала от его кристаллической структуры, требуются исследования особенностей их кристаллической структуры и физических свойств в широком интервале температур — анализ структурных параметров, начиная от параметров кристаллической решетки до координат атомов, длин и углов связей, анизотропных и ангармоничных параметров смещений атомов и др. в их зависимости от температуры, содержания изоморфной примеси и т.д. Все это ини-

цирует разработку новых подходов к кристаллохимическому дизайну оптических материалов, в данном случае на основе боратов.

## Экспериментальная база

Создание направления «высокотемпературная кристаллохимия боратов» базируется на многочисленном экспериментальном материале по синтезу и исследованиям строения и термического поведения боратов и боросиликатов, основные результаты которых изложены в [3–7]. В фокусе исследований находятся новые перспективные фазы для практических приложений — новые нецентросимметричные сложные нелинейно-оптические и люминесцентные бораты, боросиликаты с переменным значением коэффициентов термического расширения и т.п.

## Поиск новых перспективных оптических фаз

За эти годы в ИХС РАН открыто и синтезировано, по-видимому, рекордное число новых кристаллохимически охарактеризованных фаз — около 100 боратов и боросиликатов одно-, двух- и трехвалентных металлов, среди них: (1) около двух с половиной десятков новых индивидуальных соединений и полиморфов ( $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ ,  $\text{Rb}_5\text{B}_{19}\text{O}_{31}$ ,  $\beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$ ,  $\alpha\text{-RbB}_3\text{O}_5$ ,  $\alpha\text{-CsB}_5\text{O}_8$ ,  $\gamma\text{-CsB}_5\text{O}_8$ ,  $\beta\text{-CsB}_5\text{O}_8$ ,  $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$ ,  $\text{Na}_2[\text{B}_{42}\text{O}_6(\text{OH})_2]$  [1],  $5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ ,  $\alpha\text{-RbB}_5\text{O}_8$ ,  $\gamma\text{-KB}_5\text{O}_8$ ,  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_3\text{B}_8\text{O}_{13}$  [10],  $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$  [11],  $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$  [12],  $\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{KBSi}_3\text{O}_8$  и др.), в том числе первый безводный борат аммония  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$  [9]; (2) около десятка рядов новых твердых растворов ( $(\text{Na}, \text{K})_3\text{B}_9\text{O}_{15}$ ,  $(\text{Na}, \text{K})_4\text{B}_8\text{O}_{14}$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  [13, 14] и др.). При этом по мере степени изучения простых боратов область поиска новых соединений смещается к тройным и даже четверным системам. Поскольку большинство этих фаз описано в книге и обзорах [4–7], здесь даются ссылки только на некоторые значимые и последние работы.

## Новые кристаллические структуры

Определено свыше 30 новых кристаллических структур, как большинства новых боратов и боросиликатов, перечисленных выше и упоминаемых ранее соединений ( $\text{KB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-RbB}_5\text{O}_8$ ,  $\beta\text{-CsB}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ,  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  и др.). В результате выявлено шесть новых борокислородных полианионов — изолированный ( $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ), псевдоцепочечный ( $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  [13]), цепочечный ( $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ), слоистые ( $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ ,  $\alpha\text{-CsB}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$  [11] и  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  [15]) ( $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{13}$ ) и обнаружено более 10 новых структурных типов —  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ ,  $\alpha\text{-CsB}_5\text{O}_8$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ ,  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ ,  $\beta\text{-RbB}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ,  $\text{KB}_3\text{O}_5$  и  $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{13}$  [10], причем в твердых растворах  $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  [14] обнаружена, впервые в боросиликатах, несоразмерная модуляция.

## Термическое поведение

За эти годы изучены термические деформации и разнообразные фазовые превращения (полиморфные, дегидратация, деаммонизация, аморфизация, кристаллизация и др.) свыше 70 боратов и боросиликатов с использованием методов терморентгенографии, термического анализа (ДТА, ТГ, ДСК), отжига и закалки, дилатометрии; исследованы кристаллические структуры более 10 боратов в условиях переменных температур; *in situ* изучены фазовые отношения в двойных и тройных системах.

Создан обобщенный методологический подход к исследованиям термического поведения вещества по данным терморентгенографии — на основании разработанных ранее оригинальных методик (выявление и изучение различных фазовых переходов — и расчет тензора термического расширения, две программы). Подход изложен в двух учебных пособиях [16, 17], которые дополнены двумя разработанными программами «Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии — TetaToTensor (ТТТ)» и «Исследование термических преобразований кристаллической структуры по данным терморентгенографии — RietToTensor (RT)». В рамках

программы (ТТТ) реализован алгоритм, позволяющий проводить все необходимые вычисления от экспериментального определения углов отражения Брэгга-Вульфа до расчета тензора термического расширения и определения его ориентировки относительно кристаллографических осей и рисования характеристической поверхности тензора (ТТТ), что особенно важно для низкосимметричных кристаллов. В программе RT проводится уточнение структурных и профильных параметров методом Ритвельда при различных температурах и дается графический анализ зависимостей структурных параметров от температуры. На программы получены свидетельства о государственной регистрации (правообладатель — ИХС РАН) двух версий программы ТТТ [18–20] и программы RT [21]. Программа ТТТ отмечена дипломом и бронзовой медалью на 15-м Юбилейном международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2012» (Москва, 20–23 марта 2012 г.) и золотой медалью и сертификатом участника на 13-м Международном форуме и выставке «Высокие технологии XXI века» (Москва, 17–19 апреля 2012 г.).

## **Термическая эволюция кристаллических структур боратов по монокристалльным данным**

Результаты исследований кристаллических структур первого десятка боратов в широком интервале температур ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [22],  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [23],  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ,  $\alpha\text{-CsB}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [24],  $\alpha$ - и  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  и др.), в том числе в ангармоническом приближении нелинейно-оптических боратов  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [22] и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [23], легли в основу высокотемпературной кристаллохимии боратов и боросиликатов.

## **Кристаллохимия боратов и боросиликатов**

Основой для создания высокотемпературной кристаллохимии служит кристаллохимия веществ в обычных условиях. К настоящему времени достигнуты большие успехи в кристаллохимии боратов: на

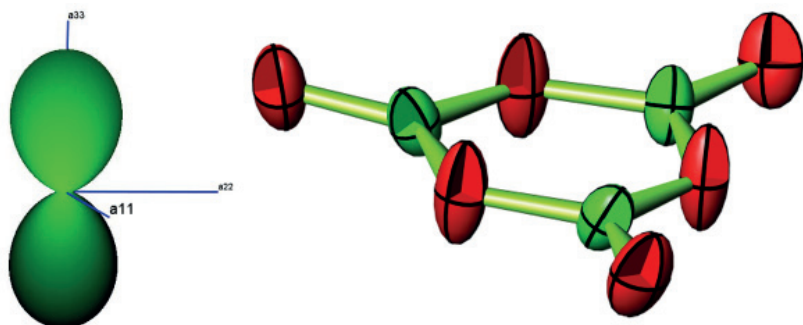
основании расшифровки и уточнения около 1000 кристаллических структур боратов выявлены основные черты их строения, разработаны системы описания и классификации боратов, они изложены в многочисленных обзорных работах [25–30 и др.] и обобщены в [3]. Уникальность кристаллохимии боратов состоит в том, что бор одинаково часто встречается как в треугольниках  $\text{BO}_3$ , так и в тетраэдрах  $\text{BO}_4$ , при этом в боратах реализуется то, что нетипично ни для какого другого класса кислородных соединений, это — совместное присутствие в одной кристаллической структуре треугольных и тетраэдрических полиэдров, порождающих в результате полимеризации через вершины, полиэдры и даже ребра тетраэдров чрезвычайное разнообразие типов полианионов [1, 3, 5].

В дополнение к положениям кристаллохимии нами выявлены некоторые общие закономерности формирования боратов [3, 5], среди них: (1) существование треугольной и тетраэдрической координаций бора приводит к наличию в структуре атомов кислорода, связанных с бором в треугольной и тетраэдрической координациях, что проявляется в закономерном варьировании индивидуальных длин связей В–О и углов О–В–О в треугольниках  $\text{BO}_3$  и тетраэдрах  $\text{BO}_4$  [1, 3, 5]; (2) размерность боратного аниона возрастает с повышением содержания  $\text{V}_2\text{O}_3$  и уменьшением валентности катиона вплоть до формирования двойных взаимопроникающих каркасов, характерных для высшей степени полимеризации полиэдров [2, 3]; (3) полимеризация борокислородных полиэдров, что приводит к большему разнообразию по сравнению с, например, исключительно вершинносвязанными кремнекислородными тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  [3]. Выявленные закономерности привели к обобщению понятия «жесткая борокислородная группа» [3, 5].

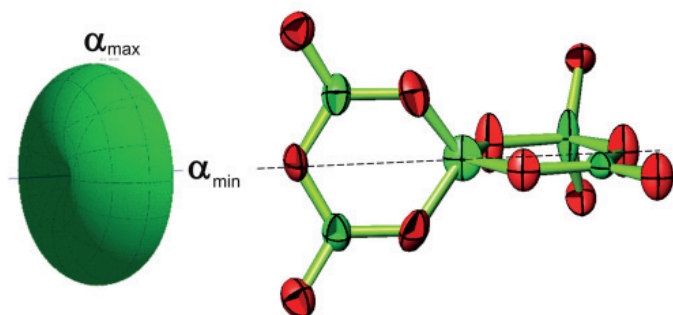
### **Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов**

Анализ оригинальных данных исследования термического структурного поведения боратов обнаружил термическую неизменность конфигурации и размера не только борокислородных полиэдров, но

и жестких борокислородных группировок — это положение стало основополагающим принципом высокотемпературной кристаллохимии боратов [3–7], оно обусловлено природой термических вибраций атомов в боратах с учетом их кристаллического строения (рис. 1 и 2).



**Рис. 1.** Корреляция анизотропии термического расширения и эллипсоидов термических смещений атомов в структуре нелинейно-оптического бората  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  [4]



**Рис. 2.** Корреляция анизотропии термического расширения и эллипсоидов термических смещений атомов в структуре бората  $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{13}$  [4]

Исследование термического расширения 70 боратов выявило резкий анизотропный характер половины боратов вплоть до отрицательного термического расширения вдоль некоторых направлений (1/4 боратов). Причины этого следуют из положений



высокотемпературной кристаллохимии: характер анизотропии термического расширения, в особенности 0D-боратов, определяется в значительной мере распределением в структуре наиболее прочных химических связей В–О [4–7]. На рис. 1 и 2 видна корреляция анизотропии термического расширения и эллипсоидов термических смещений атомов.

Природа резкой анизотропии термических деформаций 1D-, 2D- и 3D-боратов заключается в их способности совершать взаимные развороты жестких (неизменных) борокислородных групп, связанных через общие вершины (атомы кислорода) по механизму сдвигов (моноклинные и триклинные кристаллы) и шарниров (кристаллы любой симметрии).

### Самоорганизация жестких борокислородных групп [3, 5]

Основные положения термокристаллохимии боратов используются для понимания процессов формирования боратов. Идеологией является развиваемый авторами подход, учитывающий вклад термических вибраций атомов и жестких анионных комплексов в формирование строения и свойств боратов (рис. 1 и 2). Параллельное расположение эллипсоидов термических колебаний (смещений) атомов В и О в кристаллических структурах боратов свидетельствует о *кооперативном характере* теплового движения атомов и жестких В–О-групп. Результатом является проявляющаяся во многих боратах предпочтительная ориентировка жестких борокислородных групп.

Наиболее четко это проявляется в боратах с изолированными группами, как в структурах с треугольниками (рис. 3), так и в структурах, построенных из более сложных жестких групп.

Этот подход к проблеме формирования кристаллического вещества с точки зрения теплового движения атомов впервые выдвинул Р. С. Бубновой и С. К. Филатовым в книге «Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов» (2008) и обзорной статье (2013). Эти исследования отмечены премией Президиума РАН имени И. В. Гребенщикова 2009 г.

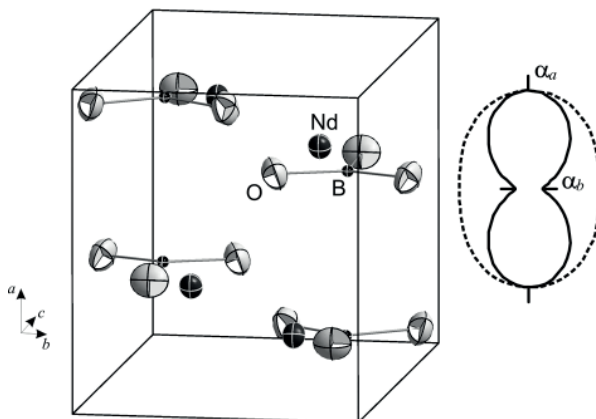


Рис. 3. Преимущественное расположение (практически параллельное) треугольников  $\text{BO}_3$  в сопоставлении с фигурой тензора термического расширения арагонитоподобной полиморфной модификации  $\text{NdBO}_3$  [5]

## Перспектива развития структурной химии кислородных соединений

### Дальнейшее развитие кристаллохимии боратов и боросиликатов

Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов пополняется новыми фактами почти с каждым новым исследованием, о чем свидетельствуют наши последние работы, направленные на изучение структурного механизма в этих соединениях [7, 31].

Причем исследований при переменной температуре намного больше, чем исследований при других меняющихся параметрах.

Практически неизученным остается структурное поведение боратов под давлением. Однако в сообщениях о синтезе боратов в условиях повышенного давления [25] отмечается, что в условиях повышенного давления возрастает доля атомов бора в тетраэдрической координации  $\text{BO}_4$ , и возможна полимеризация тетраэдров через об-

щие ребра O–O [25], что не обнаружено пока в других классах кислородных соединений. Анализ таких данных, не только для боратов, но и для соединений других классов, позволяет уже сейчас предсказать для боратов пути изменения структуры с ростом давления в [3, 5]. Очевидно, что эта тема требует дальнейшего развития для понимания процессов формирования вещества в условиях переменных термодинамических параметров.

## Создание новых оптических боратных и боросиликатных материалов

В настоящее время нами создана основа для разработки новых перспективных люминесцентных боратных и боросиликатных материалов с эмиссией в ИК диапазоне. Материаловедческую основу для поиска новых оптических сред составят, в первую очередь, новые синтезированные соединения и твердые растворы боратов и боросиликатов [11–15], их кристаллические структуры расшифрованы молодыми сотрудниками лаборатории. Кристаллохимическими предпосылками создания на их основе люминесцентных материалов является высокая степень дефектности вплоть до несоизмерной модуляции — они демонстрируют катионное и анионное разупорядочение, включая расщепление позиций, кислородные вакансии и др.

К этим фазам относятся разупорядоченный борат  $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$  с расщепленными катионными позициями [12] (рис. 4) и ряд твердых растворов на его основе, замещение  $Ba \rightarrow Sr$ , принадлежащие известному семейству боратов  $A_3Ln_2(BO_3)_4$  ( $A$  — щелочноземельные металлы) с люминесцентными свойствами; несоизмерно-модулированные твердые растворы  $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$  (рис. 5) [14] на основе разупорядоченного боросиликата  $Sr_3B_2SiO_8$  [13], известного люминофора; уникальные слоистые соединения с кислородными вакансиями борат  $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$  (рис. 7) [11] и боросиликат  $Ba_3B_6Si_2O_{16}$  (рис. 6) [15], потенциально перспективные для введения активаторов. Можно ожидать, что исследование структуры и люминесцентных свойств фаз в рядах твердых растворов позволит оптимизировать содержание не только редкоземельных акти-

ваторов (и в отдельных случаях сенсibilизаторов), но и замещающих катионов (анионов) с целью получения материалов с максимальной эмиссией. Особый интерес представляет выявление роли несоразмерной модуляции на люминесцентные свойства.

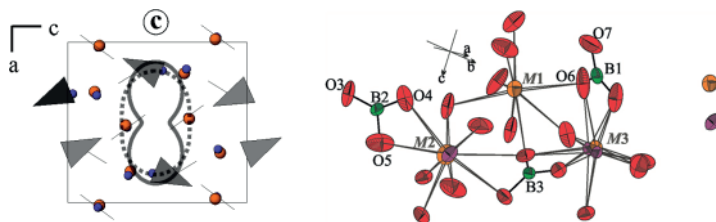


Рис. 4. Новый разупорядоченный борат  $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$

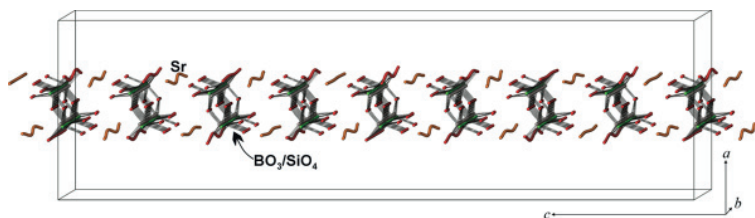


Рис. 5. Несоразмерно-модулированная структура твердых растворов  $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$  ( $x = 0,78$ ), представлена суперъчейка размера  $a \times 25b \times c$ . Позиции Sr и O3 подвергнуты модуляции смещения, позиции O1, O2 и O4 — модуляции заселенности. [14]

**Перспектива создания высокотемпературной кристаллохимии кислородных соединений.** Поскольку бораты занимают особое положение среди кислородных соединений — в наличии треугольников проявляется сходство с нитратами и карбонатами, наличие тетраэдров объединяет их по строению с силикатами, ванадатами фосфатами — то сформулированные для них принципы и закономерности могут служить основой для развития кристаллохимии некоторых классов неорганических и органических соединений. Их основы заложены в [3, 5]: например, базовыми для высокотемпературной кристаллохимии карбонатов и нитратов, построенных из изолированных треугольников  $CO_3$  и  $NO_3$  соответственно, могут быть принципы термoкристаллохи-

мии и закономерности структурообразования боратов. Высокотемпературная кристаллохимия боратов приобретает особый смысл в связи со стерическим сходством строения боратов и органических соединений, по-видимому, впервые отмеченным Г.Б. Бокием в [25], а предсказание анизотропии их термического расширения изложено в [3, 5].

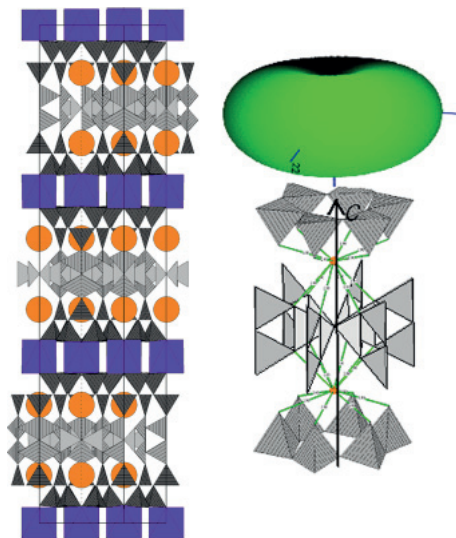


Рис. 6. Слоистый разупорядоченный борат  $Va_2Vi_3B_{25}O_{44}$  (слева), разориентированный слоистый полианион в сопоставлении с фигурой тензора термического расширения (справа) [11]

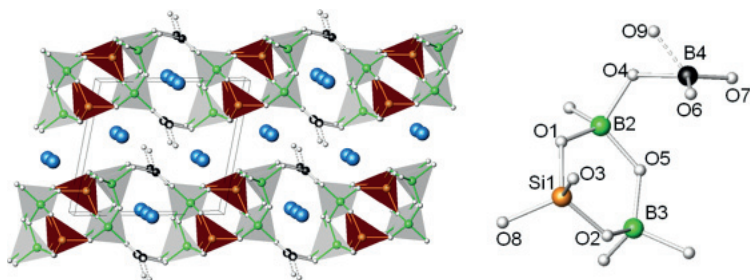


Рис. 7. Слоистый разупорядоченный боросиликат  $Va_3B_6Si_2O_{16}$  (слева), полианион (справа) [15]

## Заключение

Результаты исследований последних 15 лет по созданию высоко-температурной кристаллохимии боратов и боросиликатов, проводимые инициативной группой сотрудников Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН и Кафедры кристаллографии СПбГУ, показывают, что наша группа является одним из лидеров в фундаментальном направлении высокотемпературной кристаллохимии, многие результаты являются пионерскими. Несомненно, эта работа является результатом коллективного труда сотрудников двух организаций. По результатам работы опубликовано свыше 80 статей (из них три обзора), книга, два учебных пособия, оформлены три государственных свидетельства РФ на программы; новые данные по порошковой дифракции и кристаллическим структурам для большинства изученных фаз включены в международные базы порошковых рентгенодифракционных данных ICDD PDF-2 и структурных данных ICSD; создана и расширяется востребованная практикой база коэффициентов термического расширения боратов и боросиликатов с широким спектром значений, пригодных для разных практических приложений, в частности боросиликатов — для покрытий.

Автор искренне признателен всем коллегам за плодотворное сотрудничество, большинство имен можно найти в списке литературы; особо хотелось бы подчеркнуть руководящую роль своего учителя проф. С. К. Филатова и большой вклад в кристаллохимию боратов и боросиликатов к. г.-м. н., доцента М. Г. Кржижановской, проф. С. В. Кривовичева и В. А. Фирсовой; автор также благодарен молодежи сегодняшнего поколения — С. Н. Волкову, Л. А. Гореловой, А. П. Шаблинскому, к. х. н. Е. С. Деркачевой, Я. П. Бирюкову и В. А. Юхно, без их активности количество новых фаз и их структур, несомненно, было бы меньшим.

## Литература

1. Filatov S. K, Bubnova R. S. Borate Crystal Chemistry // Phys. Chem. Glasses. 2000. Vol. 41. P. 216–224.

2. Filatov S. K., Bubnova R. S. The nature of special points on unit cell parameters temperature dependences for crystal substances // *Z. Kristallogr.* 2007. Suppl. Bd 26. S. 447–452.

3. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с. 4. Bubnova R. S., Filatov S. K. Strong anisotropic thermal expansion in borates // *Phys. Stat. Solidi.* 2008. Vol. 245(b). № 11. P. 2469–2476.

5. Bubnova R. S., Filatov S. K. High-temperature borate crystal chemistry // *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228. № 9. P. 395–429.

6. Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Кристаллография и высокотемпературная кристаллохимия безводных боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов // *ЖСХ.* 2014. Т. 55. S157–S170.

7. Filatov S. K., Bubnova R. S. Atomic nature of the high anisotropy of borate thermal expansion // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Phys. Glass Sci. Technol. B.* 2015. Vol. 56 (1). P. 24–35.

8. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Т. 1. 2-е изд., доп. Л.: Наука, 1969. 822 с. 9. Бубнова Р.С., Андерсон Ю.Е., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Кристаллическая структура и термическое расширение  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$  // *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36. № 3. С. 454–460.

10. Sennova N., Albert B., R. Bubnova, M. Krzhizhanovskaya, Filatov S. Anhydrous lithium borate,  $\text{Li}_3\text{B}_8\text{O}_{13}$ , crystal structure, phase transition and thermal expansion // *Z. Kristallogr.* 2014. Vol. 229. № 7. P. 497–504.

11. Krivovichev S. V., Bubnova R. S., Volkov S. N., Krzhizhanovskaya M. G., Egorysheva A. V., Filatov S. K. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a novel layered borate,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$  // *J. Solid St Chem.* 2012. Vol. 196. P. 11–16.

12. Volkov S. N., Bubnova R. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate,  $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$  // *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228. № 9. P. 436–443.

13. Krzhizhanovskaya M. G., Bubnova R. S., Krivovichev S. V., Belousova O. L., Filatov, S. K. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  borosilicate // *J. Solid St Chem.* 2010. Vol. 183. № 10. P. 2352–2357.

14. Volkov S., Bubnova R., Bolotina N., Krzhizhanovskaya M., Belousova O., Filatov S. Incommensurate modulation and thermal expansion of Sr-

${}^3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  solid solutions // *Acta Cryst.* 2015. B71. P. 489–497. Doi: 10.1107/S2052520615011713.

15. Krzhizhanovskaya M. G., Gorelova L. A., Bubnova R. S., Filatov S. K. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  // *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228. № 10. P. 544–549.

16. Бубнова Р. С., Кржижановская М. Г., Филатов С. К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. I. Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных: Учеб. пособие. СПб.: Издательство СПбГУ, 2011. 70 с. 17. Бубнова Р. С., Филатов С. К. Терморентгенография поликристаллов. Ч. II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: Учеб. пособие. СПб.: Супервэйв Групп, 2013.

18. Фирсова, В. А., Бубнова Р. С., Филатов С. К. Программа Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии — ThetaToTensor. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2011615363. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 23 мая 26 мая 2011 г.

19. Фирсова, В. А., Бубнова Р. С., Филатов С. К. Программа Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии — ThetaToTensor, вторая версия. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 201163611071. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 9 января 2013 г.

20. Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К. Программа определение тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Thetatotensor — ТТТ) // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.

21. Фирсова, В. А., Бубнова Р. С., Филатов С. К., Волков С. Н. Программа Исследование термических преобразований кристаллической структуры по данным терморентгенографии — RietToTensor. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2015661205. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 21 октября 2015 г.

22. Shepelev Yu. F., Bubnova R. S., Filatov S. K., Sennova N. A., Pilneva N. A.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal structure at 20, 227 and 377 °C // *J. Solid St Chem.* 2005. Vol. 178. P. 2987–2997.

23. Sennova N., Bubnova R., Shepelev Ju., Filatov S., Yakovleva O.  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystal structure in anharmonic approximation at 20, 200, 400 and 500 degrees C // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428. № 1–2. P. 290–296.



24. Fofanova M., Bubnova R., Albert B., Filatov S., Cordier G., Egorysheva A. Structural changes in metastable  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  between  $-150$  °C and  $720$  °C // *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228. № 10. P. 520–525.

25. Бокий Г.Б., Кравченко В.Б. Кристаллохимическая классификация боратов // *ЖСХ.* 1966. Т. 7. № 6. С. 920–937.

26. Christ C.L., Clark J.R. A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates // *Phys. Chem. Minerals.* 1977. Vol. 2. P. 59–87.

27. Strunz H. Classification of borate minerals // *Eur. J. Mineral.* 1997. Vol. 9. P. 225–232.

28. Burns P.S., Grice J.D., Hawthorne F.C. Borate minerals. I. Polyhedral clusters and Fundamental Building Blocks // *Can. Mineral.* 1995. Vol. 33. P. 1131–1151.

29. Huppertz H. New synthetic discoveries via high-pressure solid-state chemistry // *Chem. Commun.* 2011. 47(1). P. 131–140.

30. Guanghui Yuan, Dongfeng Xue. Crystal chemistry of borates: the classification and algebraic description by topological type of fundamental building blocks // *Acta Cryst.* 2007. Vol. B63. № 3. P. 353–362.

31. Gorelova L. A., Filatov S. K., Krzhizhanovskaya M. G., Bubnova R. S. High-temperature behavior of danburite-like borosilicates  $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Phys. Glass Sci. Technol. B.* 2015. Vol. 56. № 5. P. 189–196.

# Г. А. Сычева

## Стекло — материал будущего. Структура и свойства

### Введение

Современные проблемы неорганической химии в области физики и химии стекла успешно решаются в лаборатории строения и свойств стекла (ССС) с применением ряда методов: рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, видимого света, рентгенофазового анализа, изучения температурных зависимостей свойств стекол, а также метода проявления и термодинамического моделирования.

В последние десятилетия возник повышенный интерес к фундаментальным проблемам кинетики зарождения и роста кристаллов в стеклах, который был стимулирован синтезом целой серии стеклокерамических материалов со специальными свойствами. В основе их получения лежит управляемая кристаллизация, проведение которой невозможно без знания общих закономерностей зарождения и роста кристаллов в стеклообразующих расплавах. В настоящее время в изучении кинетики кристаллизации преобладают экспрессные методы, дающие лишь приближенную оценку этих процессов. Проведение систематических исследований кристаллизации стекол на основе разработанных в лаборатории СССР методов полезно как для практических целей, так и для развивающейся общей теории нуклеации. Главной проблемой изучения гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов в стеклах является получение фундаментальных характеристик зарождения. Для этого используется разработанный в лаборатории СССР метод проявления. Следует подчеркнуть, что метод проявления является очень трудоемким, поскольку требует длительных термообработок и тщательного подсчета

числа кристаллов и измерения их размеров с использованием оптического микроскопа. Для того чтобы выйти на стационарный участок зависимости числа кристаллов от времени термообработки лишь при одной конкретной температуре, необходимо провести более десятка временных выдержек, а для получения одной температурной зависимости стационарной скорости зарождения кристаллов в стекле данного состава необходимо приготовить и обработать несколько сотен образцов.

### **Зарождение кристаллов в натриевокальциевосиликатных стеклах метасиликатного разреза**

Стекла метасиликатного разреза  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  являются базисными для получения стеклокристаллических материалов, используемых в медицине. До сих пор изучение зарождения кристаллов в системе  $\text{Na}_2\text{O}\text{--CaO}\text{--SiO}_2$  в основном ограничивалось стеклами, близкими к стехиометрическим составам  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ,  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  [1]. Нами исследована скорость зарождения кристаллов в стеклах, составы которых лежат в интервале  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  (I), где, согласно диаграмме состояния [2] образуются кристаллы твердых растворов на основе состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ . Исследованы также стекла из интервала  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\text{--}2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  (II), в котором, согласно фазовой диаграмме [2], образуются стабильные фазы  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ . Число зародившихся кристаллов определяли методом проявления [1], суть которого состоит в выращивании кристаллов, зародившихся при нуклеационной термообработке при температуре  $T_n$ , до видимых в оптический микроскоп размеров при более высокой температуре  $T_{np}$  (температуре проявления). В некоторых случаях при относительно высоких температурах термообработки проявление не применяли, поскольку кристаллы успевали вырасти до размеров, видимых в микроскоп. Кристаллы росли в виде сферолитов и имели шарообразную форму. На рис. 1 приведена в качестве типичного примера зависимость числа зародившихся кристаллов от времени нуклеационной термообработки  $N(t)$  в стекле состава

22,4Na<sub>2</sub>O·28,0CaO·49,6SiO<sub>2</sub> (мол.%) при температуре нуклеации T<sub>н</sub> = 557 °С, температура проявления T<sub>пр</sub> = 650 °С.

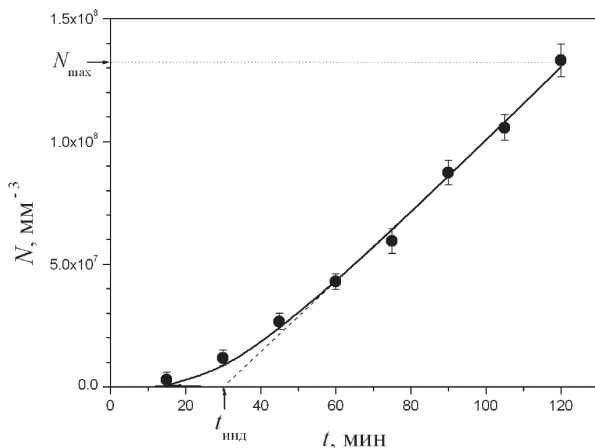


Рис. 1. Зависимость числа кристаллов зародившихся в стекле состава 22,4Na<sub>2</sub>O·28,0CaO·49,6SiO<sub>2</sub> (мол.%) при температуре T<sub>н</sub> = 557 °С (T<sub>пр</sub> = 650 °С) от времени

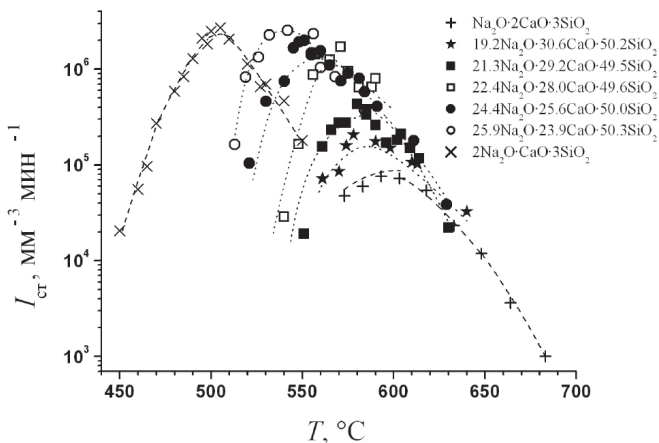


Рис. 2. Температурные зависимости скоростей зарождения кристаллов в натриевокальциевосиликатных стеклах метасиликатного разреза. Для стекол Na<sub>2</sub>O·2CaO·3SiO<sub>2</sub> и 2Na<sub>2</sub>O·CaO·3SiO<sub>2</sub> приведены данные из [3, 4]

Скорость зарождения  $I = dN/dt$  со временем увеличивается, достигая стационарного значения  $I_{ст}$ . На рис. 1 отмечен индукционный период зарождения кристаллов  $t_{инд}$  как пересечение продолжения линейного участка зависимости  $N(t)$  с осью времени. Температурные зависимости стационарной скорости зарождения кристаллов  $I_{ст}$  (Т) для интервала I показаны на рис. 2.

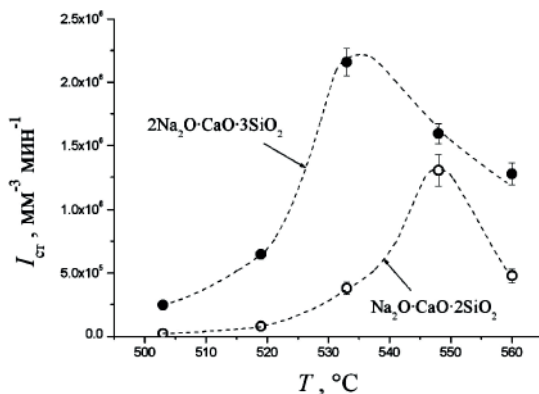


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей зарождения кристаллов двух фаз в стекле состава  $28,4Na_2O \cdot 21,2CaO \cdot 50,4SiO_2$  (мол.%)

Дополнительно приведены зависимости для стекол составов, близких к  $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$  и  $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$  из работ [3, 4]. Полученные кривые имеют куполообразную форму с максимумом. Максимальные значения  $I_{max}$  наблюдаются при температурах, превышающих температуру стеклования на 30–40 °С. В интервале I с ростом содержания оксида натрия наблюдается сильное возрастание  $I_{max}$ . В этом интервале зарождаются кристаллы твердых растворов на основе  $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ , обогащенные оксидом натрия. Полученные данные концентрационной зависимости  $I_{max}$  позволяют предположить, что при содержании оксида натрия более 21 мол.% могут зарождаться кристаллы  $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$  [5]. В стекле  $28,4Na_2O \cdot 21,2CaO \cdot 50,4SiO_2$  (мол.%) после проявления наблюдали образование сферолитов двух фаз, которые отличались своими размерами [5]. Крупные кристаллы состава  $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$  (пределный состав кристаллов твердых

растворов на основе  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ), мелкие —  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ . Температурные зависимости стационарных скоростей зарождения кристаллов двух фаз  $I_{\text{ст}}$  представлены на рис. 3.

Они имеют куполообразный вид с максимумами при температурах около  $548^\circ\text{C}$  для кристаллов состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  и  $535^\circ\text{C}$  для состава  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ . С течением времени обработки при температуре проявления ( $T_{\text{пр}} = 620^\circ\text{C}$ ) фаза  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  распадается с образованием метасиликата натрия и  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , в соответствии с фазовой диаграммой [2].

### **Влияние зародышей кристаллов, образовавшихся при выработке стекла, на кинетику зарождения кристаллов в стеклах**

При изучении зарождения кристаллов в стекле состава 22,4 $\text{Na}_2\text{O}$ ·28,0 $\text{CaO}$ ·49,6 $\text{SiO}_2$  (мол.%) впервые была получена необычная форма зависимости числа кристаллов  $N(t, T_{\text{н}})$ , зародившихся при температуре  $T_{\text{н}}$ , от времени термообработки  $t$  [6]. Зарождались кристаллы твердых растворов на основе соединения  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ . Анализ кинетики нуклеации был выполнен при температуре нуклеации  $T_{\text{н}} = 515^\circ\text{C}$ , лежащей существенно ниже температуры  $T_{\text{max}} = 571^\circ\text{C}$  (рис. 2). В отличие от обычно наблюдаемого поведения (рис. 1), большое число кристаллов  $N(t, T_{\text{н}}, T_{\text{пр}}) = N_0$  фиксировалось этим методом уже для случая, когда время нуклеации при  $T_{\text{н}}$  было равным нулю, т.е.  $t = 0$  (рис. 4).

С увеличением времени нуклеации (интервал 0–500 минут) число проявленных кристаллов увеличивалось с постепенной тенденцией к уровню насыщения  $N_{\text{нас}}$  (рис. 4). После этой переходной стадии с ростом времени нуклеации при  $T_{\text{н}}$ , число кристаллов постепенно снова начинало возрастать, и со временем устанавливалась линейная зависимость  $N(t, T_{\text{н}}, T_{\text{пр}})$  (рис. 4), т.е. кинетическая кривая приближалась к форме, обычно наблюдаемой при анализе зарождения кристаллов в стеклах (рис. 1). Полученная необычная ступенчатая форма начального участка кривой  $N(t, T_{\text{н}}, T_{\text{пр}})$  объясняется влиянием зародышей кристаллов, сформировавшихся при закалке расплава стекла. По

начальному участку кривой 0–500 минут (рис. 4) можно предположить, что имеет место гетерогенное зарождение кристаллов. На самом деле в начальный момент времени  $t = 0$  происходит проявление зародышей кристаллов, гомогенно образовавшихся при охлаждении расплава и имеющих размер, превышающий критический размер при температуре проявления  $r^*(T_{пр})$ . При нуклеационной термообработке постепенно происходит дорастание до этого размера зародышей кристаллов, имевших размер меньше  $r^*(T_{пр})$ . Индукционный период гомогенного зарождения кристаллов при данной температуре велик, и поэтому можно наблюдать выход на насыщение числа проявленных зародышей, образовавшихся при охлаждении расплава стекла. При  $t > 500$  минут, т.е. после индукционного периода, наблюдается обычное гомогенное зарождение кристаллов. До сих пор заметное влияние зародышей, образующихся при охлаждении расплава, наблюдалась лишь при температурах нуклеации, существенно превышающих  $T_{max}$ . При этих температурах индукционный период пренебрежимо мал и кинетическая зависимость должна иметь вид прямой, исходящей из начала координат. На самом деле часто экспериментальные прямые пересекают при  $t = 0$  ось ординат при некотором значении  $N_0$  (рис. 5), т.е. прямые смещены вдоль оси ординат на это число.

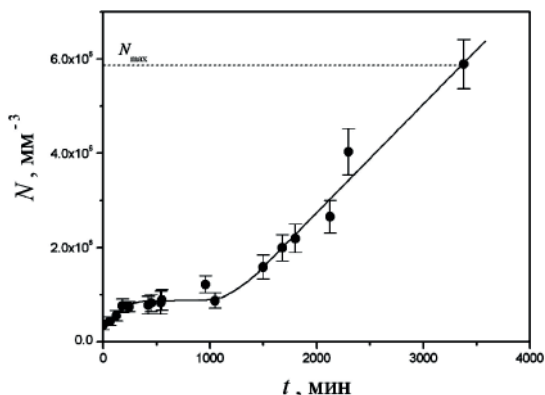


Рис. 4. Зависимость числа зародившихся кристаллов в стекле состава 22,4Na<sub>2</sub>O-28,0CaO-49,6SiO<sub>2</sub> (мол.%) от времени нуклеационной термообработки, при температуре  $T_n = 515$  °C ( $T_{пр} = 650$  °C)

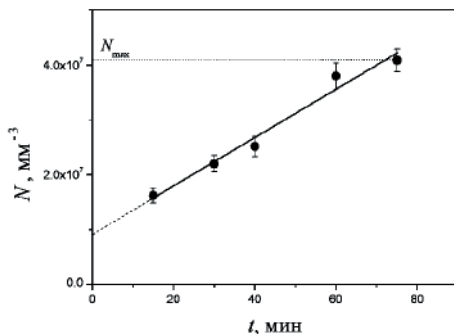


Рис. 5. Зависимость числа зародившихся кристаллов в стекле состава  $22,4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28,0\text{CaO} \cdot 49,6\text{SiO}_2$  (мол. %) от времени нуклеационной термообработки, при температуре  $599^\circ\text{C}$ .

При высокой температуре зародыши, образовавшиеся при охлаждении расплава, достигают критического размера  $r^*(T_{\text{пр}})$  за очень короткое время, и ступеньки на кинетической кривой не наблюдается. Эффект влияния зародышей, образовавшихся при охлаждении стекла, проявляется в экспериментах на стеклах в случае, когда число  $N_0$  сравнимо с максимальным числом кристаллов на кинетической кривой  $N_{\text{max}}$  (рис. 4, 5). Число таких зародышей может быть большим в стеклах с высокими значениями максимальной стационарной скорости зарождения. Для того чтобы минимизировать влияние таких зародышей, нужно при отливке стекла принимать меры для скорейшего прохождения интервала температур нуклеации вблизи температуры стеклования. Если же зародыши образовались, то следует проводить нуклеационные термообработки до тех пор, пока в эксперименте не реализуется условие  $N_0 \ll N_{\text{max}}$  (обычно это происходит при температурах, близких к  $T_{\text{max}}$ , как в случае, показанном на рис. 1).

### Размер критического зародыша в стеклах литиево- и натриевосиликатной систем

Кристаллизация переохлажденных стеклообразующих расплавов представляет собой фазовый переход первого рода. Для характери-



стики фазы при постоянстве температуры  $T$  и давления  $p$  используют свободную энергию Гиббса  $G$  [7]. Изменение свободной энергии Гиббса системы при образовании в переохлажденной жидкости сферического кристалла с радиусом  $r$  записывается как

$$W = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma, \quad (1)$$

где  $\Delta G_V = \frac{G^{\text{ж}} - G^{\text{кр}}}{V_M^{\text{кр}}}$  — разность свободных энергий жидкости и кристалла в расчете на единичный объем кристалла;  $V_M^{\text{кр}}$  — молярный объем кристаллической фазы;  $\sigma$  — удельная свободная поверхностная энергия границы раздела «кристалл–жидкость». На пути образования стабильного кристаллического зародыша имеется энергетический барьер  $W^*$  (второе слагаемое в формуле (1)), который представляет собой работу создания поверхности зародыша. Кристаллы, размер которых превосходит критический размер  $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}$ , стабильны, т.к. их рост сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Подстановка  $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}$  в (1) дает выражение для работы образования зародыша критического размера  $W^*$

$$W^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2}. \quad (2)$$

Докритические зародыши, радиус которых меньше критического ( $r < r^*$ ), имеют тенденцию к самопроизвольному исчезновению (растворению). Зародыши размером больше критического ( $r > r^*$ ) способны к дальнейшему росту. Частота их образования определяет скорость нуклеации [8, 9]. Впервые последовательная теория нуклеации была разработана Фольмером и Вебером [10] для конденсации чистого пара с образованием жидкости. Дальнейшее развитие теории нуклеации получила в работах Беккера и Деринга [11, 12], Тарнбалла и Фишера [13], Филиповича [14, 15]. Стационарная скорость нуклеации (зарождения кристаллов)  $I_{cm}$  и индукционный период нестационарного зарождения  $t_{инд}$  являются основными характеристиками, описывающими кинетику образования центров кристаллизации в стеклах. Рассмотрим выражения для  $I_{cm}$  и  $t_{инд}$ , полученные в [14, 15]:

$$I_{cm} = 2N \left( \frac{\sigma l^2}{kT} \right)^{1/2} \frac{1}{\tau_0} \exp \left( -\frac{\Phi_\tau + \Phi^*}{kT} \right), \quad \Phi^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta\phi^2}, \quad (3)$$

$$t_{инд} = \frac{\pi^3}{6} \frac{kT}{\sigma l^2} \left( \frac{r^*}{l} \right)^2 \tau_0 \exp \left( \frac{\Phi_\tau}{kT} \right)^2, \quad r^* = \frac{2\sigma}{\Delta\phi}. \quad (4)$$

Здесь  $I_{cm}$  — стационарная скорость зарождения кристаллов;  $N$  — число структурных единиц кристаллизующегося вещества в единице объема;  $l = N^{1/3}$  — линейный размер структурной единицы, переходящей из стекла в зародыш на расстояние, близкое к  $l$ ;  $\sigma$  — поверхностная энергия на границе «зародыш–стекло»;  $\Delta\phi$  — разность свободных энергий стекла и зародыша на единицу объема зародыша;  $\Phi_\tau$  — свободная энергия активации перехода структурных единиц из стеклообразного в кристаллическое состояние на границе «зародыш–стекло»;  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\tau_0$  — величина порядка времени колебаний атомов в химической связи, за счет переключения которой реализуется переориентация структурной единицы при переходе ее в упорядоченное состояние, соответствующее кристаллической структуре зародыша. Выражая  $\tau_0$  из (4) через  $t_{инд}$  и подставляя его в (3), получим

$$I_{cm} = \frac{4\pi}{3l^3} N \frac{\sigma^{3/2}}{\Delta\phi^2} (kT)^{1/2} \frac{1}{t_{инд}} \exp \left( -\frac{\Phi^*}{kT} \right). \quad (5)$$

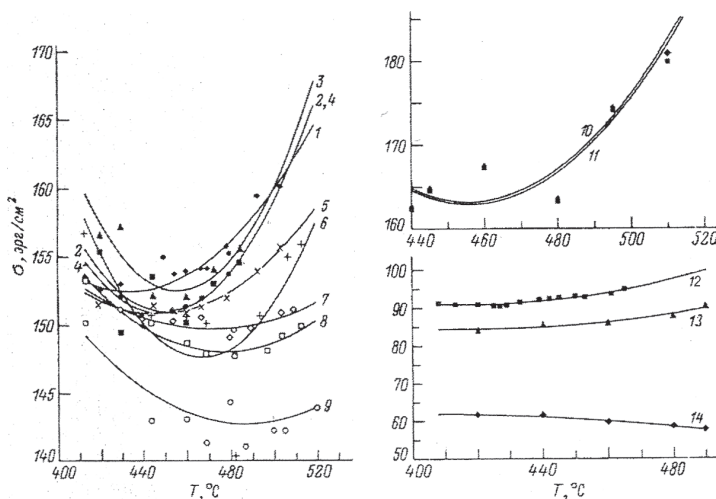
Подставляя в (5)  $l^3 = \frac{1}{N}$  и  $\Phi^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta\phi^2}$ , преобразуем его следующим образом:

$$I_{cm} = \frac{4}{3} \pi^3 N^2 \frac{\sigma^{3/2}}{(\Delta\phi)^2} (kT)^{1/2} \frac{1}{t_{инд}} \exp \left( -\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta\phi)^2} \right). \quad (6)$$

Из уравнения (6) может быть найдена  $\sigma(T)$  — зависимость поверхностной энергии от температуры, если известны следующие величины:  $\Delta\phi$ ,  $I_{cm}$  и  $t_{инд}$ .  $I_{cm}$  и  $t_{инд}$  определяют экспериментально, используя, например, оптико-микроскопический метод проявления. В конечном итоге, если известны все вышеперечисленные величины, можно определить  $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta\phi}$ . В работе определены значения  $r^*$  для широкой области составов стекол литиевосиликатной и натриевосиликатной систем,

служащих основой для получения специальных стекол и стеклокристаллических материалов широкого назначения. Для определения  $r^*$  были использованы: 1) экспериментальные данные о стационарной скорости зарождения и времени нестационарного зарождения, полученные в работах [16–19, 23]; 2) литературные данные о  $\Delta\phi$  для стекол литиевосиликатной [20] и натриевосиликатной систем [21, 22]; 3) значения поверхностной энергии  $\sigma$  на границе «зародыш–стекло», полученные Г. А. Сычевой в работах [16–19, 23].

Способ оценки  $\sigma$  заключается в преобразовании уравнений для стационарной скорости зарождения и времени нестационарного зарождения (выраженного через  $t_{инд}$ ) в трансцендентное уравнение и решении последнего графическим способом [16–19]. На рис. 6 представлены характерные зависимости  $\sigma$  от температуры для некоторых литиево- и натриевосиликатных стекол, описанных в работе [18]. В таблице приведены значения  $\sigma$  и  $r^*$  в окрестностях минимума температурной зависимости  $\sigma$  для стекол всех изученных составов.



**Рис. 6.** Зависимости  $\sigma$  от температуры для стекол составов  $xLi_2O \cdot (100 - x)SiO_2$ , где  $x = 23,4$  (1), 26,0 (2), 33,5 (3), 33,85 (4), 34,72 (5), 36,2 (6), 37,0 (7), 37,98 (8), 39,0 (9), 41,15 (10), 44,11 (11); стекла  $34,67Na_2O \cdot 2,74Cr_2O_3 \cdot 62,59SiO_2$  (12), а также для стекол  $xNa_2O \cdot (100 - x)SiO_2$ , где  $x = 44,0$  (13), 46,0 (14)

Как видно из таблицы, размер критических зародышей в стеклах, близких по составу к дисиликату лития (составы 1–24), изменяется в пределах от 6 до 9 Å. По мере приближения к стеклу состава метасиликата лития (составы 25–28) размер критического зародыша уменьшается до 4,0–5,3 Å. Сходная тенденция наблюдается и для стекол натриевосиликатной системы. Для стекла, близкого по составу к стехиометрии дисиликата натрия (состав 30), размер критического зародыша находится в пределах 12,5–14,8 Å, в то время как для стекол, близких по составу к стехиометрии метасиликата натрия (составы 31, 32), размер критического зародыша изменяется в пределах 8,9–10,6 Å. На рис. 7 представлены характерные зависимости  $r^*$  от температуры для стекол, близких по составу к дисиликату лития. Как видим, для этих стекол размер критического зародыша  $r^*$  возрастает от 6,8 до 9 Å при повышении температуры от 410 до 520 °C.

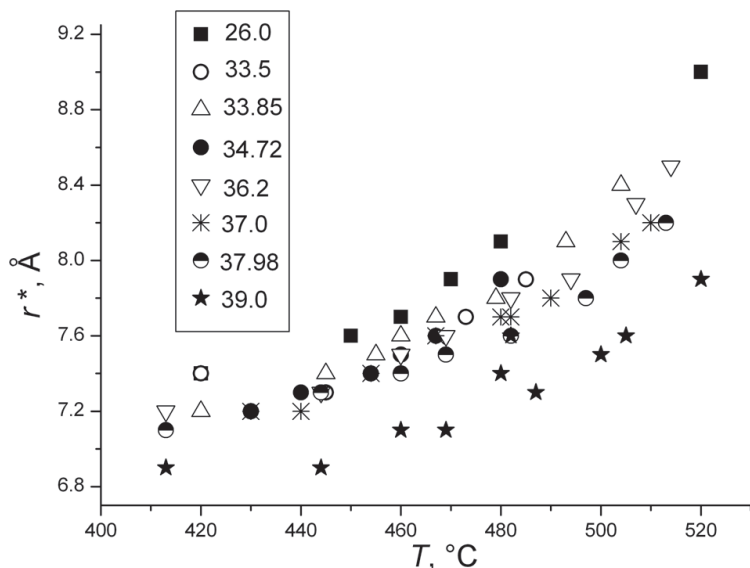


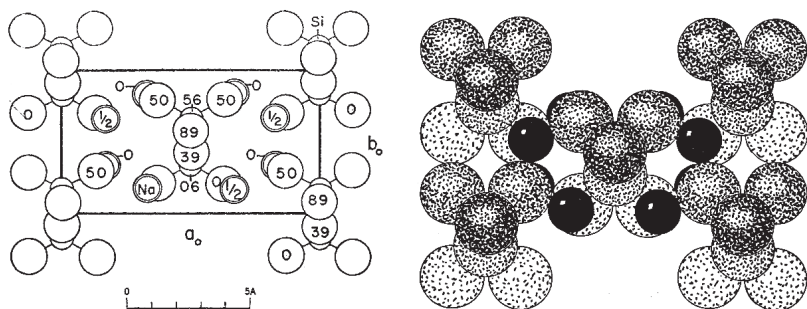
Рис. 7. Зависимости  $r^*$  от температуры для стекол, близких по составу к дисиликату лития. Содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  для различных стекол указано на вставке к рисунку

Таблица 1. Поверхностная энергия  $\sigma$  и размер критического зародыша  $r^*$  для литиево- и натриевосиликатных стекол

Номер состава	Состав, мол.%	Интервал температур, °C	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	$r^*$ , Å
1	20,96Li <sub>2</sub> O-79,04SiO <sub>2</sub>	413–504	153,5–160,0	7,1–8,4
2	23,28Li <sub>2</sub> O-76,72SiO <sub>2</sub>	413–504	153,5–160,0	7,1–8,4
3	23,40Li <sub>2</sub> O-76,60SiO <sub>2</sub>	413–504	153,5–160,0	7,1–8,4
4	26,00Li <sub>2</sub> O-74,00SiO <sub>2</sub>	420–520	158,2–162,5	7,4–9,0
5	26,18Li <sub>2</sub> O-73,82SiO <sub>2</sub>	420–520	158,2–162,5	7,4–9,0
6	29,10Li <sub>2</sub> O-70,90SiO <sub>2</sub>	420–520	158,0–162,2	7,4–8,9
7	29,23Li <sub>2</sub> O-70,77SiO <sub>2</sub>	420–510	158,0–162,2	7,4–8,9
8	29,74Li <sub>2</sub> O-70,26SiO <sub>2</sub>	420–510	158,0–162,2	7,4–8,9
9	30,45Li <sub>2</sub> O-69,55SiO <sub>2</sub>	420–510	158,0–162,2	7,4–8,9
10	30,61Li <sub>2</sub> O-69,39SiO <sub>2</sub>	420–500	158,0–162,2	7,4–8,9
11	31,47Li <sub>2</sub> O-68,53SiO <sub>2</sub>	420–500	148,9–156,4	7,2–7,9
12	33,00Li <sub>2</sub> O-67,00SiO <sub>2</sub>	420–500	148,9–156,4	7,2–7,9
13	33,50Li <sub>2</sub> O-66,50SiO <sub>2</sub>	420–485	148,9–156,4	7,2–7,9
14	33,83Li <sub>2</sub> O-66,17SiO <sub>2</sub>	420–504	150,9–155,6	7,2–8,4
15	33,85Li <sub>2</sub> O-66,15SiO <sub>2</sub>	420–504	150,9–155,6	7,2–8,4
16	34,65 Li <sub>2</sub> O-65,35SiO <sub>2</sub>	430–480	150,8–153,7	7,2–7,9
17	34,72Li <sub>2</sub> O-65,28SiO <sub>2</sub>	430–480	150,8–153,7	7,2–7,9
18	35,46Li <sub>2</sub> O-64,54SiO <sub>2</sub>	413–514	140,3–156,7	7,2–8,5
19	36,20Li <sub>2</sub> O-63,80SiO <sub>2</sub>	413–514	140,3–156,7	7,2–8,5
20	37,00Li <sub>2</sub> O-63,00SiO <sub>2</sub>	430–510	149,0–151,1	7,2–8,2
21	37,20 Li <sub>2</sub> O-62,80SiO <sub>2</sub>	430–510	149,0–151,1	7,2–8,2
22	37,98Li <sub>2</sub> O-62,02SiO <sub>2</sub>	413–513	147,6–153,2	7,1–8,2
23	39,00Li <sub>2</sub> O-61,00SiO <sub>2</sub>	413–520	141,0–150,1	6,9–7,9
24	40,67Li <sub>2</sub> O-59,33SiO <sub>2</sub>	413–520	141,0–150,1	6,9–7,9
25	41,15Li <sub>2</sub> O-58,85SiO <sub>2</sub>	440–520	162,5–191,5	4,0–5,3
26	42,45Li <sub>2</sub> O-57,55SiO <sub>2</sub>	440–520	162,5–191,5	4,0–5,3
27	44,11Li <sub>2</sub> O-55,89SiO <sub>2</sub>	440–520	162,2–191,2	4,0–5,3
28	46,00Li <sub>2</sub> O-54,00SiO <sub>2</sub>	430–513	162,3–191,0	4,0–5,2
29	35,60Li <sub>2</sub> O-60,80SiO <sub>2</sub> -3,60Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	438–520	152,5–146,3	7,5–8,2
30	34,67Na <sub>2</sub> O-62,68SiO <sub>2</sub> -2,74Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420–490	57,7–61,5	12,5–14,8
31	44,0Na <sub>2</sub> O-56,0 SiO <sub>2</sub>	408–445	90,5–92,7	9,5–10,2
32	46,0Na <sub>2</sub> O-54,0 SiO <sub>2</sub>	420–490	84,0–90,4	8,9–10,6

Определение размера критического зародыша принципиально важно для понимания процессов зарождения кристаллических фаз и далее — для кинетики развития объемной кристаллизации. Отметим, что только использованным в работе методом проявления удастся определить количество центров кристаллизации на ранних стадиях термообработок. В исследованных стеклах количество центров зарождения, как правило, составляло порядка  $10^5$ – $10^6$  центров в  $\text{мм}^3$  в зависимости от состава стекла и температурно-временного режима обработки, причем размер центров, как мы видели, составлял менее 1 нм. Обнаружить и определить число подобных критических зародышей прямыми физико-химическими методами не удастся. Показано, как, оставаясь в рамках классической теории зарождения и используя фундаментальные характеристики зарождения — стационарную скорость зарождения и его индукционный период, — можно вычислить размер критического зародыша. Как отмечалось выше, в стеклах, содержащих от 23 до ~40 мол.% оксида лития, размеры критических зародышей близки (7–8 Å) и увеличиваются при повышении температуры (до 8–9 Å). В кристаллическом состоянии дисиликата лития элементарная ячейка орторомбическая с параметрами элементарной ячейки  $a = 5,807$ ,  $b = 14,58$ ,  $c = 4,773$  Å и объемом  $V = 404,17$  Å<sup>3</sup> (№ 82–2396 по базе данных PDF-2). Как видим, размеры критических зародышей сравнимы с размерами элементарной ячейки. В стеклах, содержащих 44–46 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$ , размеры критических зародышей заметно уменьшаются. Однако, как было ранее установлено, при высоких содержаниях оксида лития и приближении состава к стехиометрии метасиликата на стадии зарождения образуются сначала центры кристаллизации метасиликата лития, которые затем служат центрами роста кристаллов дисиликата. Элементарная ячейка метасиликата орторомбическая,  $a = 9,396$ ,  $b = 5,396$ ,  $c = 4,661$  Å,  $V = 236,32$  Å<sup>3</sup> (№ 83–1517). Размеры элементарной ячейки метасиликата лития меньше размеров ячейки дисиликата лития, что коррелирует с уменьшением размеров надкритических зародышей в стеклах с высоким содержанием оксида лития. Элементарная ячейка дисиликата натрия моноклинная,  $a = 12,32$ ,  $b = 4,848$ ,  $c = 8,133$  Å,  $V = 471,180$  Å<sup>3</sup> (№ 76–0784) или орторомбическая,  $a = 6,409$ ,  $b = 15,42$ ,  $c = 4,896$  Å,  $V = 487,92$  Å<sup>3</sup> (№ 76–0767).

Размер элементарной ячейки дисиликата натрия несколько больше размера (объема) элементарной ячейки дисиликата лития, и, соответственно, размеры критических зародышей в натриевых стеклах также больше. Элементарная ячейка метасиликата натрия орторомбическая,  $a = 10,46$ ,  $b = 6,030$ ,  $c = 4,710$  Å,  $V = 297,25$  Å<sup>3</sup> (№ 82–0604) примерно в полтора раза меньше по объему, чем ячейка дисиликата натрия, в то время как размеры критических зародышей в стеклах этих стехиометрий близки. На рис. 8 приведена проекция структуры метасиликата натрия вдоль оси  $c_0$  по данным [24–26]. В случае натриевосиликатных стекол, содержащих 44 и 46 мол. % Na<sub>2</sub>O, по аналогии с литиевосиликатной системой можно полагать, что дисиликат натрия также зарождается на метасиликате натрия, но этот вопрос требует более детального исследования, т.к. касается общей проблемы гетерогенного зарождения.



**Рис. 8.** Проекция структуры метасиликата натрия вдоль оси  $c_0$  по данным [20–22], (а); Упаковка орторомбической структуры метасиликата вдоль оси  $c_0$ ; атомы натрия черные; атомы кремния скрыты атомами кислорода (б)

Любое гетерогенное зарождение, связанное с образованием кристаллов, катализирующих выпадение примесных фаз, входит в проблему взаимного влияния зарождения кристаллов различных фаз друг на друга. В случае примесного гетерогенного катализа нет отчетливого проявления внутренней взаимосвязи процесса зарождения и роста кристаллов, которая должна проявляться в любых стеклах, в которых возможно одновременное образование кристаллов раз-

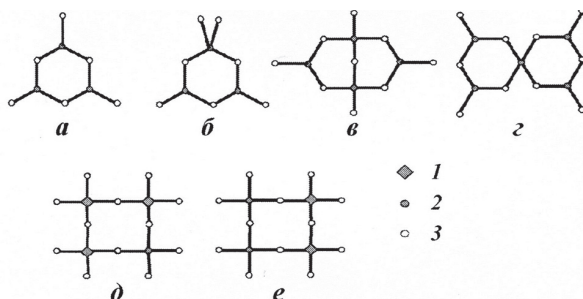
личных фаз. Таким образом, прослеживаемая тенденция уменьшения размера критического зародыша при изменении состава стекла от близкого к стехиометрии дисиликата лития (натрия) к метасиликату лития (натрия) коррелирует с уменьшением размера элементарной ячейки при переходе от дисиликатов к метасиликатам этих катионов. Сопоставление размеров критических зародышей  $r^*$  в исследованных стеклах с немногочисленными результатами оценки этой величины в [27, 28] позволяет прийти к заключению, что предложенный метод определения  $r^*$  реалистичен. Сравнение размеров критических зародышей с размерами элементарных ячеек ди- и метасиликатов лития и натрия позволяет сделать вывод о том, что для зарождения кристалла на критическом зародыше достаточно, чтобы размер критического зародыша был равен 1–2 элементарным ячейкам.

### **Термодинамическое моделирование структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

В этом разделе представлен теоретический подход, в основе которого лежит строгая термодинамическая модель ассоциированных растворов, которая позволяет без использования подгоночных параметров количественно описывать структуру многокомпонентных стекол на уровне ближнего и среднего порядка, а также рассчитывать свойства стекол и устанавливать количественную связь «структура–свойство». Все расчеты выполняются с соблюдением принципа минимальной свободной энергии системы. В настоящее время в мировой практике не имеется аналогов этой модели. Известно, что свойства стекол определяются их строением. Именно поэтому изучение структуры натриевоборосиликатных стекол чрезвычайно важно. Эти стекла находят широкое практическое применение благодаря высокой термической, химической и радиационной устойчивости, механической прочности, низкому коэффициенту термического расширения и ценным оптическим свойствам. Систематические структурные исследования стеклообразного состояния проводятся более 50 лет методами ядерного магнитного резонанса, рамановской и инфракрасной



спектроскопии и рассеяния нейтронов. Экспериментальные данные, полученные этими методами, в основном относятся к структуре ближнего порядка, а информация о строении стекол за пределами первой координационной сферы атомов бора и кремния отсутствует. В боросиликатных стеклах структура этого уровня характеризуется надструктурными единицами (рис. 9).



**Рис. 9.** Надструктурные кольца, присутствующие в боратных и боросиликатных стеклах, содержащих менее 40 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ : а — боросиликатное, б — триборатное, в — диборатное, г — пентаборатное, д — риддэрджеритовое, е — данбуритовое. 1 — кремний, 2 — бор, 3 — кислород

Они представляют собой кольца, образованные базовыми единицами, тип и число которых строго определены, а длины межатомных связей и углы между ними фиксированы [29]. Современные структурные методы не позволяют количественно определять содержание этих единиц в стеклах, поэтому необходимо использование новых подходов, в частности расчетных методов. В основе одного из возможных методов лежит рассмотрение химических взаимодействий, протекающих в стеклообразующей системе, а стекло рассматривается как раствор, компонентами которого являются продукты этих взаимодействий, называемые химическими группировками. Метод базируется на термодинамической модели ассоциированных растворов, формализм которой позволяет рассчитывать содержание (равновесные концентрации) всех присутствующих группировок [30]. Предполагается, что их стехиометрия подобна стехиометрии кристаллических соединений данной си-

стемы. Также предполагается структурное подобие группировок и соединений с точки зрения соотношения базовых структурных единиц, а также надструктурных колец. Информация о равновесных концентрациях группировок в стеклах и рентгенографические данные о типе надструктурных единиц в кристаллах этой системы позволяет рассчитать содержание боратных и боросиликатных надструктурных единиц, характеризующих строение стекол за пределами первой координационной сферы атомов бора [30]. Используемый метод позволяет также определить содержание кремний-кислородных тетраэдров с разным числом немостиковых атомов кислорода ( $Q^4$ ,  $Q^3$  и  $Q^2$ ), которые сосуществуют с надструктурными кольцами. В качестве объекта исследования выбраны стекла системы  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ . Полученные результаты показали, что в области с малым содержанием  $SiO_2$  (менее 40 мол.%) основными структурными элементами стекол являются боратные надструктурные кольца (борксольные, пентаборатные, триборатные, диборатные и метаборатные). В структуре малощелочных (менее 25 мол.%  $Na_2O$ ) стекол с высоким содержанием  $SiO_2$  (более 60 мол.%) доминируют четырехчленные боросиликатные кольца и тетраэдры  $Q^4$  только с мостиковыми атомами кислорода. При более высоком содержании  $Na_2O$  их заменяют тетраэдры  $Q^3$  и  $Q^2$  с одним и двумя немостиковыми атомами кислорода соответственно. Указанные закономерности находятся в полном соответствии с характером химических взаимодействий, протекающих в системе  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ . В работе [31] методом ЯМР установлено, что в рассматриваемой системе четырехчленные боросиликатные кольца являются звеном, соединяющим боратную и силикатную подсетки, поэтому информация об их содержании позволяет сформулировать количественные критерии, определяющие склонность стекол к ликвации. На рис. 10 область существования боросиликатных колец показана вместе с областью ликвации, определенной в работе [32]. Видно, что в малощелочной области (до 15–20 мол.%  $Na_2O$ ) стекла, содержащие более 50 мол.%  $SiO_2$ , являются однофазными, если суммарное содержание боросиликатных колец в них превышает 15–20%, а стекла с меньшим содержанием этих колец проявляют склонность к ликвации.

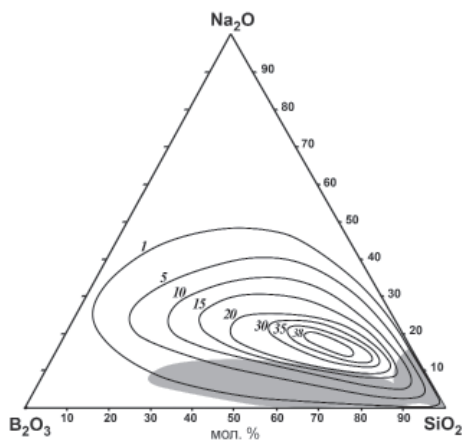


Рис. 10. Область существования четырехчленных боросиликатных колец (их рассчитанное содержание, в мол.%, показано цифрами у линий) и область ликвации [32] (показана серым цветом)

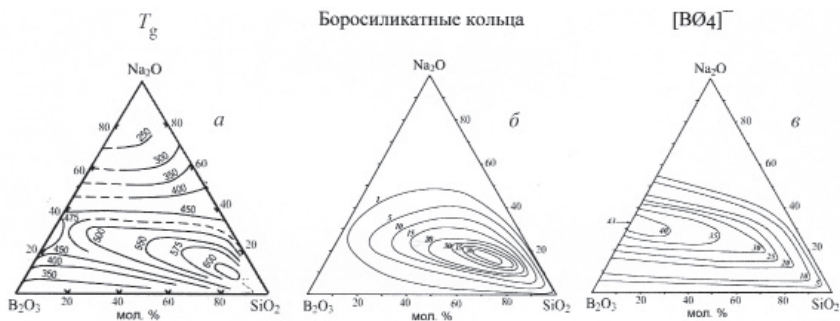


Рис. 11. Стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : температура стеклования по данным [33] — а, расчетное содержание боросиликатных — б, расчетное содержание борокислородных тетраэдров — в

При аналитическом содержании  $\text{SiO}_2$  ниже 50 мол.% стекла остаются однофазными при заметно меньшем суммарном содержании боросиликатных колец. Например, существуют области составов, где стекла с 25–30 мол.%  $\text{SiO}_2$  не ликвируют даже при содержании боросиликатных колец в них 1–5%. Следует отметить, что ранее никем из исследователей не

делалось попыток дать явлению фазового разделения структурную интерпретацию. Связь между количеством боросиликатных колец и свойствами стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  подтверждается также рис. 11.

Из него видно, что экспериментально наблюдаемые изменения температуры стеклования  $T_g$  в зависимости от состава стекол [33] определяются именно суммарным содержанием в них боросиликатных колец, а не содержанием атомов бора в четверной координации,  $[\text{B}\text{O}_4]^-$ , которые характеризуют ближний порядок в структуре рассматриваемых стекол (содержание тетраэдров  $[\text{B}\text{O}_4]^-$  в мол.% указано цифрами у линий). Оба примера иллюстрируют вывод, сделанный на основании изучения боратных расплавов методом высокотемпературной рамановской спектроскопии. Известно [34], что при закалке щелочноборатных расплавов перестройка структуры ближнего порядка замораживается при температурах, на 100–200 °С превышающих температуры  $T_g$ , а изменения, происходящие на уровне надструктурных единиц, т.е. за пределами первой координационной сферы атомов бора и кремния, прекращаются при температурах, которые всего на несколько градусов превышают значения  $T_g$ . Это означает, что именно структура второго уровня (надструктурные единицы) и определяет свойства стекол. Таким образом, метод термодинамического моделирования позволяет количественно описывать строение боросиликатных стекол на уровне надструктурных единиц, определяя содержание боратных и боросиликатных колец, а также силикатных тетраэдров  $\text{Q}^4$  и  $\text{Q}^3$ . При этом склонность стекол к фазовому разделению и изменение температуры стеклования  $T_g$  с составом определяется присутствием в стеклах боросиликатных (данбуритовых и ридмерджеритовых) надструктурных единиц.

## **Исследование структуры стекол и стеклообразующих расплавов методом рассеяния видимого света (РВС)**

На основе разработанных в лаборатории ССС методов изучения интенсивности рассеяния электромагнитного излучения стеклами и стеклообразующими расплавами непосредственно при высоких

температурах без использования метода закалки получены новые (пионерские) результаты, описывающие изменение структуры среднего порядка в широкой области температур, включающих интервал стеклования. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о существовании нового универсального эффекта изменения флуктуационной структуры оксидных стекол в температурном интервале стеклования [35–42]. Обнаруженные особенности изменения интенсивности рассеянного излучения весьма затруднительно объяснить с позиции широко распространенной гипотезы замерзания флуктуационной структуры расплава в процессе стеклования. Попытки описать полученные закономерности изменения интенсивности РВС, высказанные, в частности, американскими исследователями, с помощью наглядных модельных представлений, к сожалению, предсказательной силы не имеют и не способны описать все обнаруженные зависимости [43–45]. Развиваемый в настоящее время в лаборатории ССС подход к объяснению наблюдаемых особенностей поведения интенсивности РВС основывается на принципах неравновесной термодинамики и предполагает, что полученные экспериментальные результаты связаны с развитием неравновесных флуктуаций в интервале стеклования [46–48]. Поскольку физической причиной появления неравновесных флуктуаций является неоднородность температурного поля в среде, дальнейшее развитие высказанного предположения было связано с экспериментами, проведенными для стеклообразующих расплавов, находящихся под действием постоянного градиента температуры. Результаты этих опытов показали, что в качественном отношении наблюдаемые закономерности находятся в соответствии с предсказаниями теории [49–51]. Для проведения количественного сопоставления необходимы дальнейшие исследования, связанные с усовершенствованием экспериментальной методики создания температурного градиента на исследуемом образце и развитием теоретического обоснования обсуждаемого явления. Учитывая эти обстоятельства, представляется необходимым более детальное исследование флуктуационных процессов, происходящих в интервале стеклования, что могло бы интенсифицировать теоретическую работу по решению рассматриваемой проблемы.

Важная задача проводимых исследований связана с особенностями изменения интенсивности РВС в интервале стеклования оксида бора [36, 38]. Один из установленных для этого объекта эффектов заключается в «катастрофическом» уменьшении интенсивности РВС в процессе охлаждения расплава через интервал стеклования до «аномально» низких величин, определяемых мгновенными значениями сжимаемости. В соответствии с предположением, высказанным в работах [52, 53], одно из возможных объяснений существования обнаруженной «аномалии» может быть связано с возникновением интерференционных эффектов, появляющихся в рассеянном излучении вследствие правильного расположения рассеивающих областей. Вторая особенность изменения флуктуационной структуры в интервале стеклования оксида бора относится к процессу его перехода из стеклообразного состояния в состояние метастабильной жидкости и состоит в появлении нескольких максимумов на температурной зависимости интенсивности РВС [36, 38], что не соответствует универсальному виду закономерностей, регистрируемых для стекол других оксидных систем, для которых наблюдается только один максимум. Экспериментальные результаты, полученные для этого объекта методом РВС в настоящее время, показали, что одна из возможных причин возникновения нескольких максимумов может быть связана с протеканием релаксационных процессов с существенно различающимися характеристическими временами. Дальнейшие опыты будут заключаться в более детальном изучении этого явления.

Известно, что физико-химические и эксплуатационные свойства стекломатериалов определяются их структурой, формирование которой в рамках традиционных представлений происходит в интервале стеклования. По этой причине изучение структурных изменений в этом температурном интервале представляет не только научный, но и практический интерес. Об этом свидетельствует обнаруженное явление дифракции лазерного излучения, синхронизированное с развитием максимума интенсивности РВС, появление которой предположительно связано с нелинейным взаимодействием излучения со структурой стекла [54, 55]. Установленный эффект указывает на возможность модифицирования структуры стекла под воздействи-

ем лазерного излучения малой мощности и последующей фиксацией структурных изменений с помощью метода закалки.

## Метод рентгеновского рассеяния под малыми углами (РМУ)

Метод РМУ является прямым методом исследования структуры различных веществ, в том числе стекол и стеклокристаллических материалов. В лаборатории методом РМУ исследованы структурные превращения при протекании релаксационных процессов в стеклообразном оксиде бора; кинетика выделения нанокристаллов CdSe и PbS в силикатных стеклах; структура и фазовые превращения светочувствительной галоидной фазы в фотохромных стеклах; структура кварцевого стекла, облученного быстрыми нейтронами. Метод РМУ позволил определить наличие неоднородностей в исследуемых стеклах, размеры неоднородностей (в том числе и распределение по размерам) в диапазоне 1,5–30 нм, их относительный объем и концентрацию, а также контролировать уровень рассеяния тепловыми флуктуациями плотности. Измерение последнего свойства дает возможность наблюдать за изменением температурных состояний стекла, в том числе определять температуру стеклования. Путем длительных термообработок были получены равновесные состояния стеклообразного оксида бора и ряда натриевоборосиликатных стекол при температурах ниже температуры стеклования [56, 57]. Метод РМУ позволил с высокой точностью определить достижение равновесия, т.е. состояния, при котором дальнейшее прогревание не приводит к изменению свойств стекла. В результате было установлено, что равновесное состояние переохлажденной жидкости может быть достигнуто только в ограниченном интервале температур ниже температур стеклования  $T_g$  и что существует температура  $T_c$  ниже которой интенсивность РМУ и, соответственно, структура образцов в равновесных состояниях не зависят от температуры и остаются неизменными при любых длительностях прогревания (рис. 12). Таким образом, установлено существование перехода переохлажденной жидкости в новое состояние, которое может быть названо твердым некристаллическим.

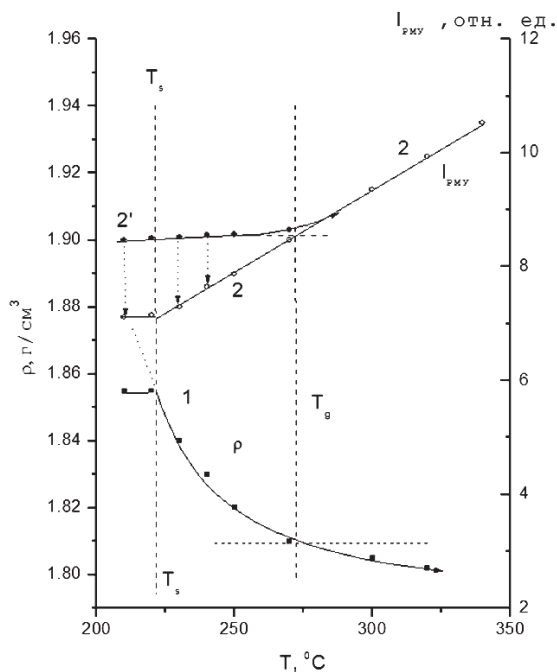
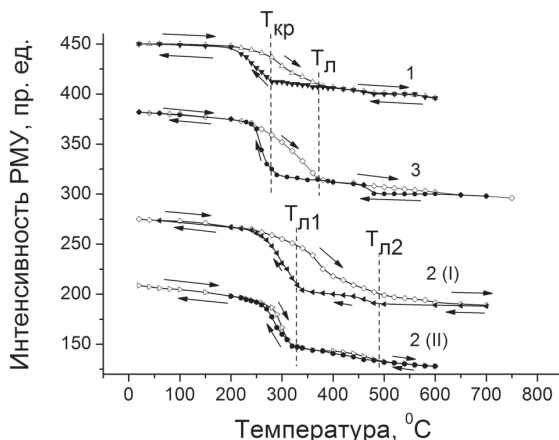


Рис. 12. Температурные зависимости интенсивности РМУ и плотности стеклообразного оксида бора

Стекла с полупроводниковыми нанокристаллами (квантовыми точками КТ) являются перспективными материалами для производства солнечных батарей, дисплеев, оптоэлектроники и др. Особенность КТ состоит в возможности прецизионно регулировать их спектральные свойства, изменяя их размер. С применением метода РМУ были проведены исследования кинетики роста КТ сульфида свинца и селенида кадмия в силикатных стеклах в зависимости от различных режимов термообработок. Были определены режимы двухстадийных термообработок, позволяющие получать ансамбли частиц, близкие к монодисперсным [58, 59]. Методом РМУ были исследованы фотохромные серебросодержащие кварцовидные стекла [60], которые представляют интерес для лазерной техники, оптического приборостроения и пр. По данным РМУ были определены размеры светочув-



ствительной фазы, содержащей серебро, температуры плавления и кристаллизации светочувствительных фаз в зависимости от пропитки исходного стекла различными растворами (рис. 13).



**Рис. 13.** Температурные зависимости интенсивности РМУ при фиксированном угле рассеяния при нагревании и охлаждении образцов ФХКС, полученных спеканием пористых стекол, пропитанных различными растворами: 1 — AgNO<sub>3</sub>, 2 — AgNO<sub>3</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

## Изучение фазовых равновесий

Фазовые диаграммы являются незаменимым инструментом для создания новых материалов. По определению, фазовые диаграммы должны описывать поведение бесконечно большой системы, не имеющей поверхности, однако практически все реальные диаграммы описывают поведение веществ в высокодисперсном состоянии. Фазовый состав и фазовые равновесия в системах с высокой и низкой дисперсностью могут, как известно, существенно различаться. Более того, только при малом отношении «поверхность–объем» в системе могут образоваться объемно кристаллизующиеся фазы, в дисперсном веществе их получить невозможно. Стеклообразующие системы предоставляют уникальную

возможность изучения фазовых превращений в зависимости от дисперсности, поскольку стекло легко получить как в монолитном состоянии, так и в виде порошка заданной дисперсности. Исходя из этих посылок была предпринята систематическая ревизия фазовых диаграмм фундаментальных стеклообразующих систем — щелочных и щелочноземельных боратов и бороалюминатов. Стекла и кристаллы этих систем являются основой множества разнообразных технологически востребованных материалов — от нелинейно-оптических материалов до герметиков и люминофоров. Еще одной целью работы был поиск новых кристаллических соединений в изучаемых системах, что необходимо, в частности, для корректного моделирования структуры стекол, которые представляются в настоящее время построенными из смеси характерных фрагментов (надструктурных единиц), близких по составу кристаллическим соединениям. Экспериментально ревизия фазовых диаграмм осуществлялась кристаллизацией стекол в виде порошков и монолитных образцов с последующим рентгенофазовым (РФА), а также дифференциально-термическим анализом (ДТА). Поскольку метод ДТА не дает информации о том, какое именно фазовое превращение является причиной того или иного термического эффекта, использовалось ступенчатое моделирование экспериментов ДТА с последующим РФА, что позволяло интерпретировать наблюдаемые на термической кривой превращения. Были разработаны способ поиска новых кристаллических фаз [61] и метод синтеза кристаллизующихся в объеме соединений [62]. На рис. 14 в качестве примера влияния дисперсности на фазовые равновесия представлена фазовая диаграмма системы  $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$  в дисперсном (а) и монолитном (б) состояниях [63].

Видно, что система в монолитном состоянии существенно богаче кристаллическими соединениями, чем в дисперсном. Более того, потеря устойчивости (снижение температурной границы существования) при диспергировании кристаллического соединения приводит к кажущемуся нарушению правила фаз в эксперименте. На рис. 15, а представлен фрагмент фазовой диаграммы калиевооборотной системы, как он должен выглядеть в соответствии с правилом фаз, на рис. 15, б — экспериментальные равновесия в этой системе, не согласующиеся с правилом фаз [64].

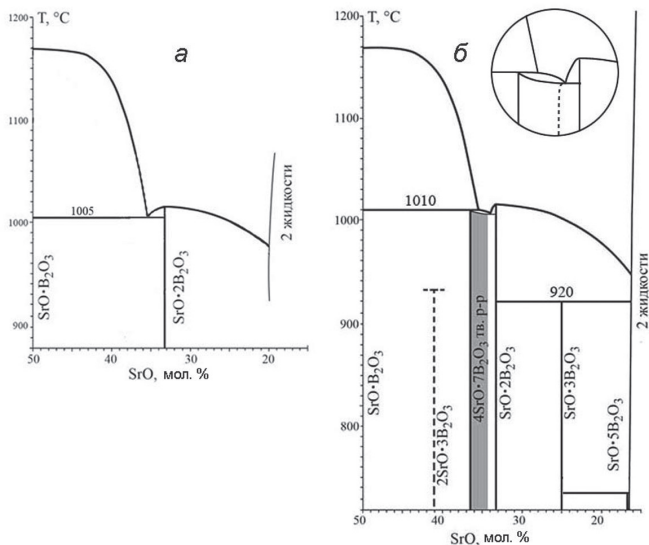


Рис. 14. Фазовая диаграмма системы  $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$  в дисперсном (а) и монолитном (б) состоянии

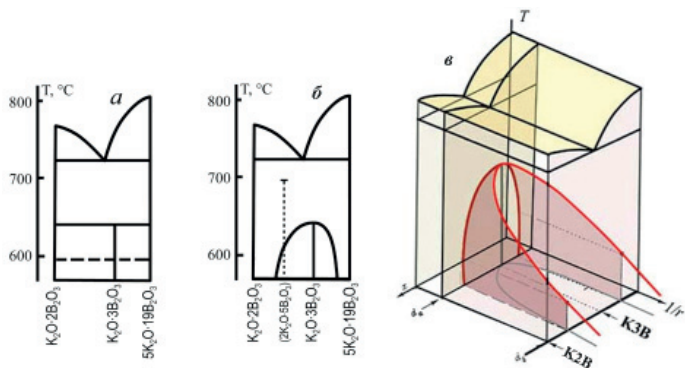


Рис. 15. Влияние дисперсности на фазовые равновесия в частной системе  $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3-5\text{K}_2\text{O}\cdot 19\text{B}_2\text{O}_3$  с кристаллизующимся в объеме триборатом калия  $\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ; а — ожидаемая фазовая диаграмма в координатах состав-температура; б — экспериментальная фазовая диаграмма в тех же координатах; в-фазовая диаграмма в координатах состав-температура-дисперсность, объясняющая кажущееся нарушение правила фаз эксперименте (б)

В действительности нарушения правила фаз не происходит, но зарождающиеся в объеме стекла кристаллы трибората калия  $K_2O \cdot 3B_2O_3$  при отступлении состава стекла от стехиометрии теряют возможность вырасти до значительных размеров из-за появления многочисленных зародышей второй фазы, ограничивающих рост  $K_2O \cdot 3B_2O_3$ . Чем дальше состав стекла от стехиометрии кристалла, тем меньше максимальный размер кристаллов трибората калия, тем ниже температурная граница его устойчивости. Фазовая диаграмма, адекватно отражающая равновесие такого соединения, должна иметь еще одну координату — дисперсность (рис. 15, в). Экспериментальная фазовая диаграмма (рис. 15, б) в действительности является проекцией трехмерной фазовой диаграммы на плоскость с нулевой дисперсностью.

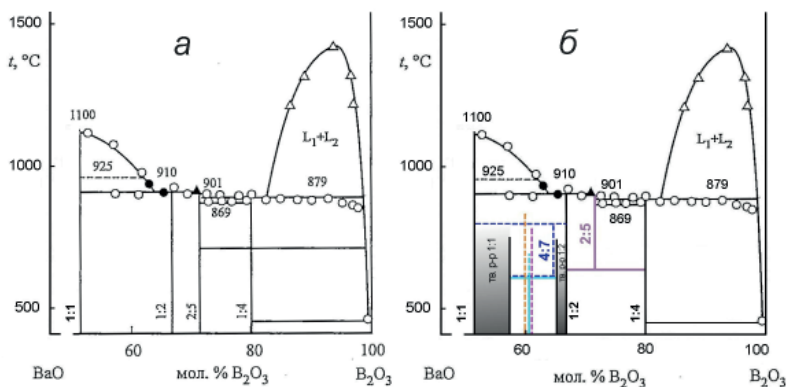


Рис. 16. Фазовая диаграмма системы  $BaO-B_2O_3$  в дисперсном (а) и монолитном (б) состоянии

Соединения, подобные триборату калия, с чрезвычайно высокой чувствительностью к дисперсности кристаллов, были обнаружены во всех изученных боратных системах, и все они резко теряют устойчивость при отступлении от своей стехиометрии. В связи с этим они могут быть обнаружены только при кристаллизации достаточно крупных образцов стекол с составами в узкой окрестности своей стехиометрии, как это имело место в стронциевоборатной системе. Показательна в этом отношении система  $BaO-B_2O_3$ . На рис. 16, а приведена обобщен-

ная фазовая диаграмма этой системы в дисперсном состоянии и та же диаграмма (рис. 16, б), исследованная нами в монолитном состоянии, с нанесенными на нее новыми кристаллическими соединениями.

Для количественной оценки склонности стекол к кристаллизации по данным метода ДТА был предложен коэффициент, представляющий собой модификацию известного коэффициента Хруби, устраняющий недостатки последнего, и в первую очередь его нелинейность вплоть до критического возрастания при приближении температуры кристаллизации к температуре плавления [65]. Введенный коэффициент склонности к кристаллизации  $K_{кр}$  позволяет независимо оценивать кристаллизационную способность стекол в виде порошков и монолитов. Для бариево-боратной системы были определены коэффициенты склонности стекол к кристаллизации в порошке и в монолитном состоянии (рис. 17).

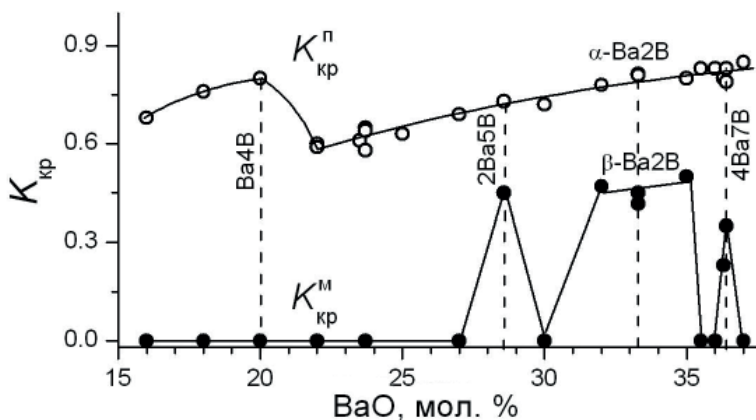


Рис. 17. Коэффициент склонности к кристаллизации порошков ( $K_{кр}^п$ ) и монолитов ( $K_{кр}^м$ ) стекол системы BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным ДТА

Различие в кристаллизационном поведении стекол с разной дисперсностью очень значительно. В экспериментах ДТА порошки стекол охотно кристаллизуются примерно с одинаковым коэффициентом  $K_{кр}^п$  во всей области существования гомогенных стекол, от 16 до 40 мол.% BaO. Минимум на концентрационной зависимости  $K_{кр}^п$  со-

ответствует единственной четко выраженной эвтектике системы при 22 мол.% BaO, к присутствию остальных эвтектик  $K_{кр}^n$  нечувствителен. Кристаллизация тех же стекол в монолитном состоянии радикально отличается от кристаллизации в порошке:  $K_{кр}^m$  равен нулю в малощелочной области (вплоть до 27 мол.% BaO), при больших же содержаниях оксида бария он принимает отличные от нуля значения лишь вблизи стехиометрического, но падает до нуля у эвтектических составов даже при содержании 37 мол.% BaO, т.е. на границе области стеклообразования этой системы. Кристаллизационное поведение стекол в монолитном состоянии, чрезвычайно чувствительное к близости эвтектик, дает информацию об изменении структуры стекол с составом. Вблизи большинства эвтектик обнаруживаются кристаллизующиеся в объеме соединения, обычно метастабильные. Эти соединения образуются с большим трудом, но тем не менее они вносят свои надструктурные группировки в структуру расплава, что затрудняет кристаллизацию в сравнительно быстро протекающих экспериментах ДТА. Коэффициент  $K_{кр}$  использовался для сравнения склонности к кристаллизации стекол разных систем.

Вслед за теоретическим методом термодинамического моделирования независимо, методом хемометрики, примененным к рамановским спектрам стекол и кристаллов, было экспериментально показано, что стекла построены из небольшого числа структурных фрагментов (надструктурных единиц), соответствующих обычно фрагментам конгруэнтно плавящихся соединений [66]. Детальная проверка метода была осуществлена на натриевооборотной, калиевооборотной и бариевооборотной системах, всего же было изучено более 30 систем — силикатных, боратных, фосфатных, германатных, что подтверждает универсальность предложенного метода и общность строения стекол из наборов надструктурных единиц. Более того, было показано, что изучив колебательные спектры стекол какой-либо системы и определив типы надструктурных единиц, можно предсказать существующие в системе соединения. Проверка была осуществлена на практически важной системе  $PbO \cdot P_2O_5 - TeO_2$ , кристаллизация в которой ранее не изучалась. По данным рамановской спектроскопии теллуриитофосфатных стекол было предсказано существование в системе четырех тройных кри-

сталлических соединений, что полностью подтвердилось независимо проведенным исследованием фазовых равновесий в этой системе, и все кристаллические фазы были рентгенографически охарактеризованы.

Разделы «Введение» и «Размер критического зародыша в стеклах литиевосиликатной и натриевосиликатной систем» написаны Г. А. Сычевой, «Зарождение кристаллов в натриевокальциевосиликатных стеклах метасиликатного разреза» и «Влияние зародышей кристаллов, образовавшихся при выработке стекла, на кинетику зарождения кристаллов в стеклах» Н. С. Юрицыным, «Термодинамическое моделирование структуры стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ » — Ведищевой Н. М., «Исследование структуры стекол и стеклообразующих расплавов методом рассеяния видимого света» — Боковым Н. А., «Метод рентгеновского рассеяния под малыми углами» — Голубковым В. В., Онущенко П. А., «Изучение фазовых равновесий» — Поляковой И. Г.

## Литература

1. Fokin V. M., Zanotto E. D., Yuritsyn N. S., Schmelzer J. W. P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. Vol. 352. P. 2681–2714.
2. Moir G. K., Glasser F. P. Phase equilibria in the system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{CaSiO}_3$  // *Phys. Chem. Glasses*. 1974. Vol. 15. № 1. P. 6–11.
3. Потапов О. В., Фокин В. М., Уголков В. Л., Сулова Л. Я., Филипович В. Н. Влияние содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  на кинетику нуклеации в стеклах составов, близких к стехиометрии  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  // *Физика и химия стекла*. 2000. Т. 26. № 1. С. 39–47.
4. Фокин В. М., Калинина А. М., Филипович В. Н. Стационарная и нестационарная скорость зарождения кристаллов  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  в стекле того же состава // *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6. № 2. С. 148–152.
5. Юрицын Н. С. Зарождение кристаллов в натриевокальциевосиликатных стеклах метасиликатного разреза // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. № 1. С. 153–159.
6. Юрицын Н. С., Бусько Е. Н. Влияние атермальных зародышей на кинетику зарождения кристаллов в натриевокальциевосиликатном стекле // VII Международная научная конференция. Кинетика и механизм

кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения. 25–28 сентября 2012 г., г. Иваново, Россия. Тезисы докладов. С. 177.

7. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.; Л.: Гос. изд. технико-теоретич. литературы, 1950. 492 с.

8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.

9. Френкель Я. И. Общая теория гетерофазных флуктуаций и предпеходных явлений // ЖЭТФ. 1939. Т. 12. № 8. С. 952–961.

10. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden // Z. Phys. Chem. 1926. Bd. 119. H. 3/4. S. 277–301.

11. Becker R., Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // Ann. Phys. Folge 5. 1935. Bd. 24. H. 8. S. 712–752.

12. Becker R. Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen. // Ann. Phys. Folge 5, 1938. Bd. 32. H. 1/2. S. 128–140.

13. Turnbull D., Fisher J. C. Rate of nucleation in condensed systems // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. № 1. P. 71–73.

14. Калинина А. М., Фокин В. М., Филипович В. Н. Индукционный период зарождения кристаллов в стекле  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  и его температурная зависимость // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. № 2. С. 123–129.

15. Калинина А. М., Фокин В. М., Филипович В. Н. К методике определения параметров, характеризующих зарождение кристаллов в стеклах // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 4. С. 298–304.

16. Сычева Г. А. Определение поверхностной энергии границы раздела кристалл-стекло для стекла состава 46 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  54 мол.%  $\text{SiO}_2$  // Метастабильные фазовые состояния — теплофизические свойства и кинетика релаксации. Тезисы докладов II Всес. совещ. Свердловск. 1989. С. 34–35.

17. Сычева Г. А. О возможности оценки поверхностной энергии на границе кристалл-стекло в натриевосиликатном стекле состава 46  $\text{Na}_2\text{O}$  54  $\text{SiO}_2$  // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 1. С. 72–81.

18. Сычева Г. А. Поверхностная энергия на границе зародыш-стекло в щелочно-силикатных стеклах // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 4. С. 491–498.

19. Сычева Г. А. Кинетика зарождения метасиликата лития в литиевоалюмосиликатном фоточувствительном стекле // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 6. С. 664–678.

20. Takahashi K., Yoshio T. Thermodynamics quantities of alkali silicate in the temperature range from 25 °C to melting point // J. Ceramic Soc. Japan. 1973. Vol. 81. № 12. P. 524–533.



21. Борисова Н. В., Ушаков В. М., Шульц М. М. Термодинамические свойства некоторых силикатных и боратных стекол и кристаллов // Структура и свойства силикатных и оксидных систем. Тезисы докладов III Чехословацко-советского симпозиума. Братислава. 1986. С. 7–8.

22. Шульц М. М., Ушаков В. М., Борисова Н. В. Исследование стеклообразных и кристаллических силикатов натрия методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Журнал физической химии. 1984. Т. 274. № 4. С. 865–867.

23. Сычева Г. А., Костырева Т. Г. Морфология и кинетика зарождения кристаллов в простых и сложных силикатных стеклах  $R'_2O-SiO_2$ ,  $R'_2O-R''O-SiO_2$ , ( $R' = Li, Na, K$ ;  $R'' = Ca, Mg$ ), синтезированных методом золь-гель // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 5. С. 679–688.

24. Grund P. A., Pizy M. M. Structure Cristalline du Metasilicate de Sodium Anhydre,  $Na_2SiO_3$  // Acta Cryst. 1952. Vol. 5. P. 837–840.

25. Grund P. A., Pizy M. M. Structure cristalline du metasilicate de soude anhydre // Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr. 1952. Vol. 75. P. 33–36.

26. Wyckoff W. G. Crystal Structures. 2-nd Ed. Vol. 4. Wiley and Sons, New York, 1968. 566 p. P. 313.

27. Калинина А. М., Фокин В. М., Филипович В. Н. Определение поверхностной энергии границы кристалл-стекло // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. № 6. С. 571.

28. Kalinina A. M., Fokin V. M., Sycheva G. A., Filipovich V. N. Three types of catalysis of lithium silicate glasses // Glass'86. Proc. XIV Intern. Congress on Glass. Vol. 2. New Delhi: INCDOC, 1986. P. 366–373.

29. Wright A. C. Borate structures: crystalline and vitreous // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2010. Vol. 51. № 1. P. 1–39.

30. Vedishcheva N. M., Polyakova I. G., Wright A. C. Short- and intermediate-range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2014. Vol. 55. № 6. P. 225–236.

31. Howes A. P., Vedishcheva N. M., Samoson A., Hanna J. V., Smith M. E., Holland D., Dupree R. Boron environments in Pyrex glass — a high resolution, double-rotation NMR and thermodynamic modelling study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 11919–11928.

32. Polyakova I. G. The regularities of metastable immiscibility in the  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  system: lower- and upper-temperature boundaries // Glass Phys. Chem. 1997. Vol. 23. № 1. P. 45–57.

33. SciGlass. Version 6.6. 1998–2006.
34. Wright A. C., Dalba G., Rocca F., Vedishcheva N. M. Borate versus silicate glasses: why are they so different? // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.* B. 2010. Vol. 51. № 5. P. 233–265.
35. Голубков В. В., Титов А. П., Порай-Кошиц Е. А. Исследование структуры стеклообразного  $V_2O_5$  методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми и средними углами // *Стеклообразное состояние: Материалы Седьмого Всесоюз. совещ. по стеклообраз. Состоянию.* 13–15 окт. 1981. Л.: Наука, 1983. С. 43–47.
36. Боков Н. А., Андреев Н. С. Рассеяние света оксидом бора в интервале стеклования // *Физика и химия стекла.* 1989. Т. 15. № 3. С. 424–427.
37. Боков Н. А. Температурная зависимость интенсивности рассеяния видимого света при переходе стекол в состояние метастабильной жидкости // *Физика и химия стекла.* 1991. Т. 17. № 5. С. 839–841.
38. Bokov N. A. Light scattering studies of glasses in the glass transition region // *J. Non-Crystalline Solids.* 1994. Vol. 117. № 1–2. P. 74–80.
39. Боков Н. А., Андреев Н. С. Рассеяние света натриевогерманатным стеклом после температурных скачков в интервале стеклования // *Физика и химия стекла.* 1999. Т. 25. № 2. С. 40–46.
40. Боков Н. А., Андреев Н. С. Исследование особенностей рассеяния света в интервале стеклования оксидных стекол // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. № 1. С. 9–19.
41. Bokov N. A. The Features of the Visible Light Scattering by Oxide Glasses in the Glass Transition Region // *Proc. XX Intern. Congress on Glass.* Kyoto (Japan). 2004. CD-ROM. O-10-044.
42. Bokov N. A. Memory Effect in the Glass Transition Region of Silicate Glass Based on Light Scattering Data // *J. Non-Crystalline Solids.* 2007. Vol. 353. № 24–25. P. 2392–2396.
43. Moynihan C. T., Schroeder J. Non-exponential structural relaxation, anomalous light scattering and nanoscale inhomogeneities in glass-forming liquids // *J. Non-Cryst. Solids.* 1993. Vol. 160. № 1–2. P. 52–59.
44. Moynihan C. T., Schroeder J. Anomalous light scattering in the glass transition region. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1993. Vol. 161. № 1–2. P. 148–151.
45. Mohanty U. Inhomogeneities and relaxation in supercooled liquids. // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100. № 8. P. 5905–5909.
46. Боков Н. А. Влияние температурного градиента на изменение интенсивности светорассеяния в интервале стеклования фосфатного стекла // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. № 5. С. 531–535.

47. Боков Н. А., Столярова В. Л. Особенности рассеяния света после температурных скачков в интервале стеклования оксидных стекол // ДАН. 2005. Т. 405. № 1. С. 70–72.

48. Bokov N. A. Non-equilibrium fluctuations as a plausible reason of the light scattered intensity peak in the glass transition region // J. Non-Cryst. Solids. 2008. Vol. 354. № 12–13. P. 1119–1122.

49. Боков Н. А. Экспериментальное изучение влияния температурного градиента на интенсивность светорассеяния боратными расплавами // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 2. С. 194–204.

50. Боков Н. А. Температурная зависимость термической диффузии в литиевооборотных расплавах по данным светорассеяния // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 464–471.

51. Боков Н. А. Влияние температурного градиента на интенсивность рассеяния света свинцовооборотными расплавами // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 2. С. 673–682.

52. Бусько И. Ж., Голубков В. В. Регулярность структуры и интерференционные эффекты при протекании релаксационных процессов в интервале стеклования оксида бора // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 2. С. 165–174.

53. Бусько И. Ж., Голубева О. Ю., Голубков В. В. Особенности кинетики релаксации структуры микронеоднородных стекол // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 169–187.

54. Боков Н. А., Андреев Н. С. Оптическая модуляция показателя преломления в интервале стеклования // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27. № 6. С. 800–804.

55. Боков Н. А. Влияние термической предыстории силикатного стекла на изменение интенсивности светорассеяния после температурных скачков в интервале стеклования // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 5. С. 655–666.

56. Голубков В. В., Онущенко П. А. Температурные зависимости плотности натриевоборосиликатных стекол в равновесных состояниях при температурах ниже температуры стеклования // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 11–18.

57. Голубков В. В., Онущенко П. А. Кинетика изменения плотности стеклообразного оксида бора при протекании релаксационных процессов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. Письма в редакцию. С. 812–816.

58. Голубков В. В., Онущенко П. А., Онущенко А. А. Кинетика выделения нанокристаллов CdSe в натриево-цинково-силикатном стекле // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 381–390.

59. Атонен О. В., Голубков В. В., Онущенко А. А. Влияние режимов термообработки на кинетику выделения нанокристаллов сульфида свинца в натриевоцинковосиликатном стекле // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 4. С. 481–493.

60. Голубков В. В., Гирсова М. А., Онущенко П. А., Антропова Т. В. Исследование фотохромных серебросодержащих кварцоидных стекол рентгеноструктурными методами // Физика и химия стекла. 2015. Подано в печать.

61. Полякова И. Г. Способ поиска новых кристаллических соединений в стеклообразующих эвтектических оксидных системах, кристаллизующихся в порошке. Патент РФ № 2540753.

62. Полякова И. Г. Способ синтеза в стеклах объемно кристаллизующихся соединений. Патент РФ № 2547516.

63. Полякова И. Г., Литовчик Е. О. Кристаллизация стекол системы SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 488–502.

64. Полякова И. Г., Токарева Е. В. Кристаллизация стекла и твердофазовый синтез при изучении фазовых равновесий в калиевооборотной системе // Физика и химия стекла. 1997. Т. 23. № 5. С. 506–524.

65. Полякова И. Г. Строение стекол в окрестностях эвтектик фазовых диаграмм на примере бариевооборотной системы по данным ДТА // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 71–78.

# Т. В. Антропова

## Неорганические функциональные стеклообразные материалы на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем

### Введение

Важнейшими задачами неорганической химии являются синтез новых веществ и получение новых функциональных материалов. В связи с интенсивным развитием информационных, оптических, лазерных, микроаналитических, биохимических и других современных технологий актуальным направлением является создание материалов с элементами наноструктурирования, которые обеспечивают их уникальные физико-химические свойства [1].

Перспективный путь решения этой задачи заключается в использовании явления жидкостного фазового разделения (ликвации) в неорганических стеклах. Большой вклад в развитие теории метастабильной ликвации в стеклообразующих оксидных системах и в исследование этого явления внесли сотрудники Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (ИХС) Ф. Я. Галахов, Е. А. Порай-Кошиц, В. Н. Филипович, Н. С. Андреев, Г. П. Роскова, В. И. Аверьянов. Первенство в издании научных монографий о метастабильной ликвации в стеклообразующих неорганических веществах принадлежит ИХС [2–4]. При этом монография [2], опубликованная еще в 1974 г., была первой не только в Советском Союзе, но и в мире. Основное внимание в ней уделено теоретическим основам процесса ликвации и физи-

ческим методам изучения структуры ликвидировавших стекол. Кроме того, были выявлены факторы, определяющие расположение фаз в ликвидировавшем стекле, и описаны свойства ликвидировавших стекол (реологические, электрические, оптические, тепловые, диффузия, химическая устойчивость, плотность, прочность), а также указывалось на возможность использования ликвационных явлений в практических целях.

Синтез материалов с заданным комплексом свойств на основе ликвидировавших стекол значительно упрощается при знании химического состава и характера взаимного распределения сосуществующих фаз, а также их влияния на соответствующие свойства двухфазного стекла. Это способствует научно обоснованному выбору оптимальных исходных составов и условий тепловой обработки стекол, обеспечивающих то или иное практически важное свойство как данного стекла, так и материалов, получаемых на его основе. В 1981 г. в журнале «Физика и химия стекла» была опубликована обзорная статья Г. П. Росковой и Т. С. Цехомской [5], в которой наиболее полно были изложены основные направления практического использования ликвационных явлений в стеклах для создания материалов с заданными свойствами. Приведем один пример. Химическая устойчивость ликвидировавшего стекла в целом может существенно изменяться в зависимости от структуры сосуществующих фаз, наибольшей химической устойчивостью обладают двухфазные стекла, у которых менее химически стойкая фаза заключена в капле внутри химически стойкой матрицы. Именно такую структуру стремятся получить, когда ставят целью разработать неорганические стеклообразные материалы с повышенной химической стойкостью, используя ликвационные явления. Определить для стекла составы сосуществующих фаз и соотношения их объемов, обеспечивающих то или иное практически важное свойство, позволяет знание положения купола метастабильной ликвации и направлений конод в стеклообразующих системах. В монографиях [3, 4] этот подход получил дальнейшее развитие, а круг областей практического использования явления ликвации в стеклах был значительно расширен.

Важным научно-практическим результатом является то, что в ходе химического травления (выщелачивания) оксидных щелочно-боросиликатных (ЩБС) стекол с двухкаркасной структурой получают высококремнеземные пористые стекла (ПС) [4–9] с наноразмерными сквозными порами. Пористые стекла обладают ценными свойствами, которые не только обеспечивают их преимущества при традиционном использовании в качестве адсорбентов и разделительных стеклянных мембран, но и делают их перспективными матрицами для создания высококремнеземных композиционных материалов методом пропитки ПС различными химическими соединениями и последующего спекания [4–7, 10–12]. Метод позволяет использовать все свойства кварцевого стекла (так как ПС, спеченное до схлопывания пор, содержит в своем составе около 96%  $\text{SiO}_2$ ) и в то же время обеспечивает необходимые функциональные характеристики композиционного материала, определяемые физико-химическими свойствами внедренного вещества. Относительно низкие температуры спекания ПС (~850–900 °С) позволяют при пропитке вводить в него из растворов или расплавов летучие соединения, которые в случае варки стекол при 1400–1600 °С. Метод дает возможность изменять размер областей, занимаемых введенным веществом в композите, за счет регулирования ликвационной структуры ЩБС стекла и пористых стекол путем варьирования состава и температурно-временного режима термообработки исходного стекла, а также условий его химического травления (состав, концентрация, температура выщелачивающего раствора). Модифицирование состава базового ЩБС стекла химическими элементами-стеклообразователями позволяет получать ПС с различными физическими свойствами (диэлектрическими, магнитными и т.п.).

Следует подчеркнуть, что чрезвычайно перспективным направлением создания новых функциональных материалов на основе матриц пористых стекол является применение синтеза новых веществ непосредственно внутри порового пространства матриц в ходе их многостадийной пропитки. При этом следует принимать во внимание не только возможные химические реакции между вводимыми веществами, но и влияние ограниченной геометрии реакционного простран-

ства нанометрового диапазона. Можно заключить, что в настоящее время данное направление является одной из самых актуальных проблем современной неорганической химии.

Таким образом, процесс метастабильной ликвации в стеклах является фундаментальной основой химической технологии создания новых нанокompозитных материалов. В этом отношении ИХС РАН занимает лидирующее положение не только в России, но и в мире. Во многом это обусловлено как достижениями коллектива Института в области развития теории метастабильного фазового распада в оксидных ЩБС стеклах и изучения процессов межфазного химического взаимодействия в системе «стекло — раствор», так и успешными результатами проводимых в настоящее время под руководством академика В. Я. Шевченко фундаментальных научно-исследовательских работ по изучению наноструктур и получению новых функциональных наноматериалов [13–15].

## **Технические двухфазные стекла**

Направленное фазовое разделение в стеклах было использовано разными исследователями при разработке и создании технических двухфазных стекол — химико-лабораторных, электровакуумных, активированных оптических стекол (люминесцентных, фотохромных, ферромагнитных), глушенных стекол для производства облицовочных материалов, эмалей, ситаллов, стекол для псевдолоконных устройств и др. (см. обзоры в [3–7]). Во всех этих случаях для получения указанных материалов используется варьирование состава и режима тепловой обработки исходного стекла без какой-либо дополнительной обработки двухфазного стекла.

В результате полезные свойства материала обусловлены либо собственно формированием определенной двухфазной структуры с заданными составами (и, следовательно, свойствами) сосуществующих фаз (электровакуумные стекла), либо ликвация в активированных стеклах повышает вероятность выделения областей активатора определенного размера на границах раздела сосуществующих фаз



(фотохромные и ферромагнитные стекла). Следует отметить, что по такому принципу сотрудниками лаборатории физико-химических свойств стекла (ЛФХСС) ИХС АН СССР было разработано электровакуумное стекло ИХС-10 взамен применяемого долгое время в электровакуумной промышленности стекла С 38–1 [16].

### **Пористые стекла и композиционные материалы на их основе**

Помимо получения технических двухфазных стекол важным направлением практического использования ликвационных явлений в оксидных ШДС системах является создание высококремнеземных пористых стекол в форме пластин [3, 4, 6, 7] (рис. 1).



*Рис. 1. Пористые стекла*

В этом случае фазовое разделение является первым определяющим этапом, в результате которого образуются двухфазные стекла со взаимопроницаемыми фазами с разной химической устойчивостью, что обеспечивает получение ПС в ходе второго этапа — последующего сквозного химического травления ликвидовавших стекол с двухкаркасной структурой. Структура получаемых ПС в значительной степени зависит от условий химической обработки двухфазного стекла [7, 8].

Интерес исследователей к пористым стеклам существует практически с момента их открытия благодаря тому, что они обладают термической, химической, а также микробиологической устойчивостью, обеспечивающей возможность регенерации и стерилизации; радиационной стойкостью, уникальными оптическими свойствами (прозрачность или аномальное светорассеяние в видимой части спектра); превосходными адсорбционными свойствами, обусловленными большим объемом пор с разветвленной поверхностью. Это делает ПС перспективным базовым материалом (в виде матриц) для изготовления функциональных, в том числе композиционных материалов (рис. 2), которые находят широкое применение в различных областях науки и техники [3–7, 9–12].



*Рис. 2. Композиционные материалы на основе пористых стекол*

Необходимо отметить, что основоположником работ, которые привели к созданию пористых стекол в нашей стране, являлся один из организаторов ИХС, академик И. В. Гребенщиков [6]. Идеи И. В. Гребенщикова плодотворно развивали его ученики и последователи. Среди них был профессор С. П. Жданов, многие годы руководивший лабораторией силикатных сорбентов (ЛСС) ИХС, который задолго до создания теории метастабильного фазового разделения в стеклах сформировал научно-практические подходы по созданию ПС и использованию порошков ПС в качестве адсорбентов, а позднее вместе

с сотрудниками ЛСС Б. И. Вензелем, Л. А. Сватовской, Е. В. Коромальди — в развитие этих подходов [5, 7, 17].

Разработка теории метастабильной ликвации в стеклообразующих оксидных ЩБС системах, а также результаты систематических исследований этого явления, проводимых сотрудниками ЛФХСС ИХС А. С. Тотеш, М. В. Стрельчиной, Т. П. Швайко-Швайковской, Г. П. Росковой, З. Д. Алексеевой, Т. С. Цехомской, И. Н. Анфимовой, Т. В. Антроповой (см. обзор в [18, 19]), дало возможность проводить эти работы на качественно новой методической основе. В частности, результаты изучения ликвации в базовой для получения пористого стекла натриево-боросиликатной (НБС) системе, включая построение изотерм ликвации и определение положения конод (рис. 3), легли в основу комплексного исследования физико-химических процессов межфазного взаимодействия ликвировавших НБС стекол с водными растворами кислот с целью разработки научных основ направленного синтеза пористых стекол с регулируемыми параметрами структуры.

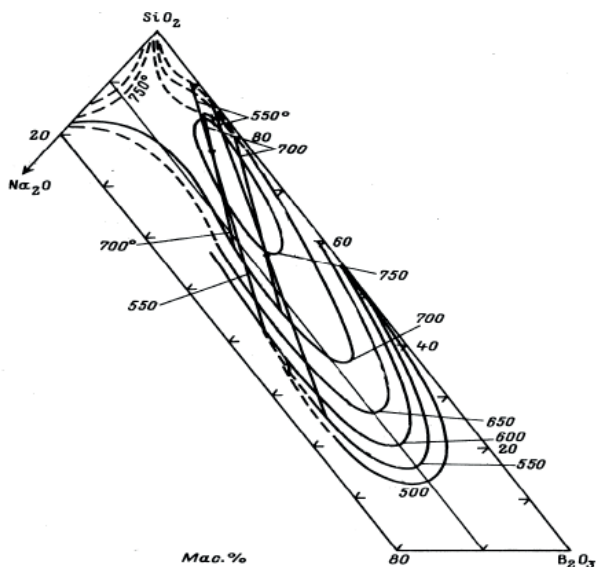


Рис. 3. Диаграмма ликвации в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [4]. Изотермические сечения купола ликвации по данным [20]. Направления конод по данным [21]

В результате была разработана физико-химическая модель процесса кислотного выщелачивания двухфазных НБС стекол [7, 22, 23], в основе которой лежат положения о нелинейном градиенте рН и об осаждении бор- и кремнеземсодержащих продуктов в выщелачиваемом слое стекла. Выявлены также закономерности формирования микроструктуры ПС за счет процессов растворения, полимеризации и гелеобразования так называемого вторичного кремнезема в зависимости от различных факторов [7, 8, 24], что обеспечивает возможность научно обоснованного выбора химико-технологических режимов синтеза образцов ПС с регулируемыми параметрами структуры порового пространства на основе двухфазных НБС стекол [25].

Начиная с 2008 г. исследования, направленные на использование ликвидированных ЩБС стекол для получения ПС в форме пластин и создания новых функциональных материалов на их основе, продолжили в ИХС РАН сотрудники лаборатории физической химии стекла (ЛФХС) под руководством д. х. н. Т. В. Антроповой, образованной на базе ЛФХСС и ЛСС при активной помощи сотрудников из других научных подразделений ИХС (лаборатория структурной химии оксидов, лаборатория структуры и свойств стекол, лаборатория исследования наноматериалов) — специалистов в области электронно-микроскопических (И. А. Дроздова) и рентгеновских (И. Г. Полякова, Т. Н. Василевская, А. Е. Лапшин, М. Ю. Арсентьев и до недавнего времени В. В. Голубков) методов исследования материалов. Успешному выполнению работ способствовал высокоточный химический анализ исходных веществ и синтезируемых стекол и материалов, осуществляемый под руководством Т. Г. Костыревой сотрудниками химико-аналитической группы ЛФХС.

В связи с расширением составов базовых ЩБС стекол путем их модифицирования различными добавками (такими как, например,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $PbO$ , F) вопросы о закономерностях химического поведения таких многокомпонентных стекол в водных кислотно-солевых растворах и о формировании структуры ПС остаются актуальными [26, 27]. Не менее важными являются проблемы химического синтеза на основе матриц из ПС новых композиционных материалов, перспективных для использования в современных техно-

логиях нано-, микро-, оптоэлектроники, лазерной техники, медицины, аналитического приборостроения, экологии. В этом отношении пористое стекло, получаемое традиционным методом выщелачивания двухфазных ЩБС стекол, по меткому выражению профессора Д. Энке [11], в настоящее время переживает эпоху Ренессанса.

В 1980–2000 гг. практическое использование пористых стекол составило предмет исследований ЛФХСС ИХС, а также научных контактов ИХС и ГОИ им. С.И. Вавилова, ЛИТМО, ЛОМО, ГНЦ «НИОПИК», НПО «ОПТРОНИКА» [28].

В результате были сформированы научные основы технологии высококремнеземных (кварцoidных) стекол [24] и композиционных высококремнеземных материалов: магнитооптических кварцoidных стекол [30, 31]; переходных стекол с КТР, близким к кварцевому стеклу [32]; фотохромных кварцoidных материалов [33–37]; твердо-жидкостных [38–41] и твердо-полимерных [42–45] лазерных элементов; светочувствительных гетерогенных сред для высокоэффективных стабильных объемных голограмм [46–49]; узкополосных светофильтров [50]; стеклополимерных композитов для элементов облегченной оптики [51]. Кроме того, разработана технология создания микрооптических элементов при локальном лазерном воздействии на ПС [52–54]; получены ПС с повышенным оптическим пропусканием в видимом диапазоне длин волн [55, 56], а также с особой структурной неоднородностью [57–59] с целью создания лазерных элементов с некогерентным излучением; усовершенствована технология механической обработки заготовок из ПС для повышения выхода при изготовлении оптических деталей необходимой конфигурации [60].

В настоящее время сотрудники ЛФХС ИХС РАН проводят исследования, направленные на создание на базе силикатных ПС новых селективных мембран (совместно с СПбГУ) [61–64]; функциональных элементов микрофлюидных аналитических систем с оптическим детектированием (области применения: биология, геноинженерия, медицина, экология, иммуно- и биохимический экспресс-анализ, сенсорика; совместно с ИАП РАН) [9, 65–67]; структурных элементов интегрально-оптических схем — планарных волноводов, растров,

формируемых при воздействии лазерного излучения на подложки из ПС, в том числе импрегнированных фотохромной фазой (совместно с НИУ ИТМО) [68–71]; полностью диэлектрических волоконно-оптических датчиков температуры на основе ПС, импрегнированных веществами, претерпевающими фазовые переходы при нагревании, предназначенных к использованию в устройствах мониторинга мощных энергетических систем при воздействии внешних сильных электрических и магнитных полей (совместно с НИУ ИТМО) [72, 73]; фотохромных кварцоидных материалов с плазмонными структурами — квазиметаллическими наночастицами серебра, распределенными в диэлектрической ПС-матрице (области применения: оптика, сенсорика, экология) [74, 75]; люминесцентных висмут-содержащих кварцоидных стекол, излучающих в широкой (включая ближнюю ИК) спектральной области, перспективных для волоконно-оптических технологий (совместно с НЦВО РАН) [76–78].

Помимо этого в ЛФХС разрабатываются физико-химические основы технологии и создаются опытные образцы новых нанокompозитных материалов с сегнетоэлектрическими свойствами на основе диэлектрических ПС-матриц [81]; ферромагнитных железосодержащих пористых матриц [79, 80]; новых гетерогенных мультиферроиков [82–85]; новых люминесцентных гибридных органо-неорганических материалов [86, 87] (области применения: электроника, спинтроника, энергетика). Эти исследования частично проводятся в рамках межкакадемиического соглашения о научном сотрудничестве ИХС РАН и Института физики Вроцлавского политехнического университета (Польша).

За ряд разработок коллектива лаборатории ИХС РАН был удостоен рядом наград: Диплом II степени (с вручением серебряной медали) на Международной выставке-конгрессе «Высокие технологии, инновации, инвестиции» (Санкт-Петербург, 22–25 сентября 2008 г.) за проект «Разработка и создание наноструктурированных мембранных пористых элементов функционального назначения для микроаналитических систем» в номинации «Лучший инновационный проект в области новых материалов и химических продуктов»; Диплом I степени (с вручением золотой медали) на Петербургской технической ярмарке (Санкт-Петербург, 10–12 марта 2010 г.) за проект «Разработка высоко-

кремнеземных нанопористых стеклообразных матриц для создания новых нанокompозитных и кварцoidных материалов функционального назначения» в номинации «Лучший инновационный проект в области новых материалов и химических продуктов»; Золотая медаль Оргкомитета IV Цивилизационного форума «Перспективы развития и стратегия партнерства цивилизаций» на Всемирной универсальной выставке ЭКСПО-2010 (Шанхай, 2010 г.) за проект «Разработка и создание термостабильных стеклообразных силикатных пористых матриц для функциональных устройств интегрально-оптических схем»; Диплом I степени (с вручением золотой медали) на Петербургской технической ярмарке (Санкт-Петербург, 13–15 марта 2012 г.) за проект «Разработка химической технологии и создание силикатных нанопористых магнитных матриц для нанокompозитных материалов со свойствами мультиферроиков с целью развития новых технологий микроэлектроники» в номинации «Лучший инновационный проект в области индустрии наносистем»; Диплом победителя Конкурса лучших инновационных проектов в сфере науки и высшего профессионального образования Санкт-Петербурга в 2013 г. за проект «Разработка и создание новых функциональных кварцoidных нанокompозитных фотохромных материалов с плазмонными структурами с целью развития информационных технологий»; Диплом I степени (с вручением золотой медали) на Петербургской технической ярмарке (Санкт-Петербург, 12–14 марта 2014 г.) за проект «Разработка химической технологии и создание новых люминесцентных висмут-содержащих кварцoidных материалов для волоконной оптики на основе матриц из силикатных нанопористых стекол» в номинации «Лучший инновационный проект в области: наносистемы, наноустройства, наноматериалы, нанотехнологии».

## **Заключение**

Суть описанных исследований тесно связана с неорганической химией. Приведем несколько примеров.

Для получения магнитооптических кварцoidных стекол авторы [30] пропитывали ПС кислотными (во избежание гидролиза) раство-

рами, содержащими ионы алюминия, железа, церия в разном соотношении, что оказывает влияние на парамагнитную фазу, образующуюся внутри пор, и, следовательно, на свойства материала. Введение в пропитывающие растворы ионов редкоземельных элементов ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) улучшало магнитооптические характеристики. В результате получали термо- и химически устойчивые магнитооптические материалы, перспективные для использования в приборах, работающих на эффекте Фарадея, в условиях тропического климата.

Для получения кварцоидных стекол с повышенной температурой размягчения, которые пригодны для производства стеклянных оболочек высокотемпературных ( $\geq 800$  °C) ламп, ПС перед спеканием пропитывали водными растворами азотнокислого алюминия разной концентрации [29].

Для получения переходных кварцоидных стекол с коэффициентом термического расширения (КТР) в интервале  $(20\text{--}35) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$  З. Д. Алексеевой был предложен способ пропитки ПС растворами нитратов щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) [32]. Согласно полученным результатам, эквимолекулярное замещение одного щелочного компонента другим ведет к значительному увеличению КТР и плотности кварцоидов с образованием максимума, соответствующего равному содержанию в стекле обоих щелочных компонентов.

Изготовление фотохромных кварцоидных стекол [33–37, 74, 75] предполагает формирование в поровом пространстве светочувствительной фазы в результате химических реакций [88], проходящих внутри пор в ходе последовательной пропитки ПС двумя растворами, содержащими соответственно 1) нитраты серебра и меди разной концентрации и 2) галогениды калия и аммония в разном соотношении. В зависимости от условий протекания этих реакций синтезированные материалы обладают разными значениями оптической плотности, наведенной УФ-облучением. С учетом этого были получены фотохромные кварцоидные стекла с высокими степенями потемнения: на толщинах не более 1 мм величина добавочной оптической плотности составляла 1,5–2 единицы. Высокая степень потемнения при малых толщинах образцов обеспечивает высокую разрешающую способность материала (более 2000 лин./мм). Скорость термическо-



го обесцвечивания таких материалов близка к нулю, что делает их пригодными для фиксации и хранения изображения. В общем случае фотохромные кварцоидные стекла в зависимости от условий их получения обладают критерием термической релаксации от 1–2 до 30–40% в отличие от обычных фотохромных стекол, которые при повышении температуры до 120 °С полностью обесцвечиваются.

Для создания висмут-содержащих кварцоидных стекол, обладающих люминесценцией в определенной спектральной области [77, 78], необходимо было принимать во внимание как влияние условий синтеза (кислотность раствора, температура сушки) на химические реакции, сопровождающие разложение пентагидрата нитрата висмута [89], внедренного в поры ПС-матрицы, так и температурную диаграмму фазовых превращений оксида висмута [89, 90], поскольку от этих факторов зависит формирование тех или иных висмутовых активных центров (ионов висмута с разной степенью окисления), ответственных за люминесценцию в определенной спектральной области [91].

Ферромагнитные свойства железосодержащих пористых матриц [79, 80] возникают благодаря присутствию кристаллической фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При этом валентно-координационное состояние железа в стекле определяется окислительно-восстановительным равновесием  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в расплаве стекла, которое зависит от таких факторов, как температура расплава и скорость его охлаждения, газовая атмосфера в печи, состав расплава (содержание железа и концентрация щелочных ионов) и др. [88]. Естественно, что для направленного синтеза пористых стекол с определенным содержанием магнетита необходимо принимать во внимание эти обстоятельства. А для формирования в таких ПС определенной структуры пор и микрокристаллов магнетита оптимальных размеров требуется проведение фазового разделения в исходных железосодержащих НБС стеклах по специальным температурно-временным режимам и последующее химическое травление полученных двухфазных стекол в определенных условиях (температура и концентрация кислотных и щелочных растворов, длительность травления) [80]. При синтезе композиционных материалов путем внедрения сегнетоэлектриков в поровое пространство диэлектрических и ферромагнитных матриц

из ПС в условиях ограниченной геометрии необходимо принимать во внимание влияние размерного эффекта и температуры на фазовые переходы в допанте [81–85].

## Литература

1. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867–888.
2. Андреев Н. С., [и др.]. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974. 219 с.
3. Phase Separation in Glass / Ed. by O. V. Mazurin and E. A. Porai-Koshits. North-Holland, 1984. 369 p.
4. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
5. Роскова Г. П., Цехомская Т. С. Исследование ликвационных явлений для создания стекол и материалов с заданными свойствами // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 5. С. 513–534.
6. Молчанова О. С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз, 1961. 163 с.
7. Антропова Т. В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем: Дис. ... д. х. н. СПб., 2005. 588 с.
8. Цыганова Т. А. Физико-химические процессы формирования структуры пористых стекол в кислотно-солевых растворах: Дис. ... к. х. н. СПб., 2010. 215 с.
9. Антропова Т. В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа // Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под ред. В. Я. Шевченко. СПб.: Химиздат, 2015. С. 285–313.
10. Мешковский И. К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. СПб: Изд. СПб ГИТМО (ТУ), 1998. 332 с.
11. Enke D., Janowski F., Schwieger W. Porous glasses in the 21st century a short review // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. Vol. 60. № 1. P. 19–30.

12. Пак В. Н., Гавронская Ю. Ю., Буркат Т. М. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе. СПб.: Изд. РГПУ им. А. И. Герцена, 2013. 129 с.

13. Shevchenko V. Ya. Search in Chemistry, Biology and Physics of the Nanostate. Saint-Petersburg: Lema Press, 2011. 324 p.

14. Шевченко В. Я. Исследования в области наномира и нанотехнологии. Российские нанотехнологии, 2008. Т. 3. № 11–12. С. 36–45.

15. Проведение научно-исследовательских работ коллективом научно-образовательного центра «Химия и химические технологии наноматериалов» по получению новых функциональных композиционных сегнетоэлектрических наноматериалов для электроники / Под рук. В. Я. Шевченко / Отчет о научно-исследовательской работе в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., шифр заявки «2012–1. 1–12–000–1012–018», соглашение № 8427. СПб., 2013. 254 с.

16. Цехомская Т. С., [и др.] // Электронная техника. Серия 6. 1984. № 3. С. 39–45.

17. Вензель Б. И., Роскова Г. П., Цехомская Т. С. Пористые стекла: процесс образования, структура и некоторые свойства // Физикохимия силикатов и оксидов / Под ред. М. М. Шульца. СПб.: Наука. 1998. С. 199–215.

18. Шульц М. М., Барзаковский В. П. Двадцать пять лет Институту химии силикатов // Проблемы химии силикатов / Под ред. М. М. Шульца. Л.: Наука, 1974. С. 3–22.

19. Физикохимия силикатов и оксидов / Под ред. М. М. Шульца. СПб.: Наука, 1998. С. 180–198.

20. Алексева З. Д., Мазурин О. В., Аверьянов В. И., Галахов Ф. Я. Уточнение купола ликвации в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. № 2. С. 114–122.

21. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Антропова Т. В. О влиянии температуры на направления коноид в области ликвации натриевоборосиликатной системы // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 5. С. 560–569.

22. Антропова Т. В. Воздействие растворов минеральных кислот на пластины ликвировавших натриевоборосиликатных стекол: Дис. ... к. х. н. Л., 1986. 245 с. 23. Antroпова T. V. The physical-chemical model of leaching process of the phase-separated alkali borosilicate glasses and formation of porous glass structure // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 806–811.

24. Antropova T. Morphology of the Porous Glasses. Colloid-Chemical Aspect // Optica Applicata. 2008. Vol. 38. № 1. P. 5–16.

25. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 190. P. 128–138.

26. Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриево-боросиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.

27. Крейсберг В.А., Антропова Т.В., Калинина С.В. Формирование микро- и мезопористой подструктур в процессе выщелачивания двухфазного щелочно-боросиликатного стекла // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 508–513.

28. Антропова Т.В. Развитие стекольного направления в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук // История науки и техники. 2008. № 12. С. 10–30.

29. Алексеева З.Д. Способ получения кварцоидного стекла / З.Д. Алексеева [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 631470. Бюллетень изобретений. 1978. № 41. С. 89.

30. Анфимова И.Н. Способ получения кварцоидного стекла и кварцоидное стекло / И.Н. Анфимова [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 895942. Бюллетень изобретений. 1982. № 1. С. 109.

31. Анфимова И.Н., Баки-Бородов Е. Л., Зарубина Т.В. [и др.] Кварцоидные стекла, импрегнированные ионами железа // Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 12. С. 2052–2057.

32. Алексеева З.Д. // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14. № 1. С. 97–103.

33. Цехомская Т.С., Роскова Г.П., Вильцен Е.Г., Анфимова И.Н. Фотохромные кварцоидные стекла, активированные хлоридом серебра // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 1. С. 130–138.

34. Алексеева З.Д. Метод получения высококремнеземного фотохромного стекла / З.Д. Алексеева [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 823332. Бюллетень изобретений. 1981. № 15. С. 85.

35. Антропова Т.В., Анфимова И.Н. Новые материалы на основе пористых стекол // Физико-химические исследования по технологии стекла и ситаллов: Тр. ГИС. М., 1984. С. 85–89.

36. Алексеева З.Д. Способ получения высококремнеземного фотохромного стекла / З.Д. Алексеева [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 953806. ДСП.

37. Вильцен Е. Г. Способ получения высококремнеземного фотохромного стекла / Е. Г. Вильцен [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 1193955. ДСП.

38. Альтшулер Г. Б., Баханов В. А., Дульнева Е. Г. [и др.] // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. № 2. С. 369–374.

39. Альтшулер Г. Б., Анфимова И. Н., Баханов В. А. [и др.] Оптическое пористое стекло — основа новых функциональных материалов // Proc. XV Intern. Congr. on Glass. Leningrad, 1989. Vol. 4. P. 92–97.

40. Альтшулер Г. Б. Активный элемент лазера / Г. Б. Альтшулер [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 1316529. ДСП.

41. Альтшулер Г. Б. Активный элемент лазера на красителе / Г. Б. Альтшулер [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 1549440. ДСП.

42. Долотов С. М., Колдунов М. Ф., Маненков А. А. [и др.] Композиционный материал для лазерных элементов на основе полимерного состава и микропористого стекла // Квантовая электроника. 1992. Т. 19. № 11. С. 1134–1135.

43. Алдэг Г. Р., Долотов С. М., Колдунов М. Ф. [и др.] Композит микропористое стекло — полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. I. Свойства материала // Квантовая электроника. 2000. Т. 30. № 11. С. 954–958.

44. Алдэг Г. Р., Долотов С. М., Колдунов М. Ф. [и др.] Композит микропористое стекло — полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. II. Лазерные характеристики // Квантовая электроника. 2000. Т. 30. № 12. С. 1055–1059.

45. Долотов С. М., Колдунов М. Ф., Кравченко Я. В. [и др.] Эффективный твердотельный лазер на основе композита нанопористое стекло — полимер, активированного красителями феналеминового ряда (область генерации 600–660 нм) // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 8. С. 669–674.

46. Суханов В. И., Хазова М. В., Лурсаков А. М. [и др.] Запись объемных фазовых диаграмм в светочувствительных системах с капиллярной структурой // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 12. С. 1060–1063.

47. Суханов В. И., Хазова М. В., Шелехов Н. С. [и др.] Объемные фазовые диаграммы в светочувствительных системах с капиллярной структурой // Оптическая голография с записью в трехмерных средах / Под ред. Ю. Н. Денисюка. Л.: Наука, 1989. С. 86–105.

48. Соломатин Ю. В. Способ получения трехмерной фазовой диаграммы / Ю. В. Соломатин [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 1466506. ДСП.

49. Суханов В.И. Трехмерная фазовая диаграмма и способ ее получения / В.И. Суханов [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 1575758. ДСП.
50. Зильберштейн А.Х., Роскова Г.П., Соловьев Л.Е., Цехомская Т.С. Селективное рассеяние в пористых стеклах и дисперсионные светофильтры // Оптика и спектроскопия. 1993. Т. 75. № 2. С. 469–472.
51. Шелехов Н.С., Аверьянов В.И., Калмыков А.Е., Цехомская Т.С. О структуре стеклополимерного композита на основе матрицы из высококремнеземного пористого стекла // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19. № 2. С. 542–548.
52. Вейко В.П. Способ изготовления элемента интегральной оптики / В.П. Вейко [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 1319483. ДСП.
53. Вейко В.П., Костюк Г.К., Роскова Г.П. [и др.] Лазерное формирование оптических элементов. Л.: ЛД НТП, 1988. 20 с.
54. Вейко В.П., Костюк Г.К., Роскова Г.П. [и др.] // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 2. С. 231–238.
55. Анфимова И.Н. Способ получения пористого стекла / И.Н. Анфимова [и др.] // Авторское свидетельство (СССР)- № 1640933. ДСП.
56. Анфимова И.Н. Способ получения пористого стекла / И.Н. Анфимова [и др.] // Авторское свидетельство (СССР)- № 1629267. ДСП.
57. Альтшулер Г.Б., Баханов В.А., Дульнева Е.Г. [и др.] Новый вид неоднородностей в пористых стеклах // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14. № 6. С. 932–935.
58. Альтшулер Г.Б., Баханов В.А., Дульнева Е.Г. [и др.] Эффекты аномального рассеяния и волноводного распространения света в микропористых стеклах // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 65. № 5. С. 995–998.
59. Altshuler G.B., Bakhanov V.A., Dulneva E.G., Roskova G.P. Porous glass optics // J. Non-Cryst. Solids. 1990. Vol. 123. № 1–3. P. 266–270.
60. Вейко В.П. Способ изготовления оптической детали из пористого стекла / В.П. Вейко [и др.] // Авторское свидетельство (СССР). № 1682337. Бюллетень изобретений. 1991. № 37.
61. Ermakova L., Sidorova M., Antropova T., Jura N., Lurie S. Porous glass membranes as model disperse systems // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. Vol. 282–283. P. 279–286.
62. Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В. Определение коллоидно-химических характеристик жестких мембран в растворах электролитов: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во ВВМ, 2014. 51 с. 63. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Мургузалиева Ф.Г. Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах

KNO<sub>3</sub>. 1. Структурные и электрокинетические характеристики мембран // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 5. С. 594–600.

64. Волкова А. В., Ваганов Д. А., Богданова Н. Ф., Антропова Т. В., Ермакова Л. Э. Структурные и электроповерхностные свойства пористых стеклянных частиц // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 3. С. 284–293.

65. Евстрапов А. А., Есикова Н. А., Рудницкая Г. Е., Антропова Т. В., Анфимова И. Н. Разработка оптического сенсорного элемента для микрофлюидных чипов на основе натриевоборосиликатного пористого стекла // Научное приборостроение. 2010. Т. 20. № 1. С. 52–58.

66. Evstrapov A. A., Esikova N. A., Rudnitskaja G. E., Antropova T. V. Application of porous glasses in microfluidic devices // Микрофлюидные системы для химического анализа / Под ред. Ю. А. Золотарева и В. Е. Курочкина. М.: Физмалит, 2011. С. 107–113.

67. Есикова Н. А., Евстрапов А. А., Буляница А. Л., Антропова Т. В. Исследование особенностей изменения сигнала флуоресценции сенсорного элемента на основе пористого стекла от концентрации меченого инсулина // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 122–126.

68. Антропова Т. В., Вейко В. П., Костюк Г. К., Гирсова М. А., Анфимова И. Н., Чуйко В. А., Яковлев Е. Б. Особенности формирования планарных микрооптических элементов на подложках из пористого стекла под действием лазерного излучения и последующего спекания // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 699–717.

69. Патент RU2474849 «Способ изготовления планарного волновода» / Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, В. П. Вейко, М. А. Гирсова, Г. К. Костюк, Е. Б. Яковлев; заявл. 27.07.2011; опубл. 10.02.2013, Бюл. № 4.

70. Патент RU2515672 «Способ изготовления микрооптического растра» / Г. К. Костюк, М. М. Сергеев, В. П. Вейко, Е. Б. Яковлев, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова; заявл. 18.12.2012; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14.

71. Костюк Г. К., Сергеев М. М., Антропова Т. В., Яковлев Е. Б., Анфимова И. Н. Лазерно-индуцированное локальное изменение оптических свойств щелочно-боросиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 395–407.

72. Гавричев В. Д., Дмитриев А. Л., Анфимова И. Н., Котова Е. И., Никущенко Е. М., Антропова Т. В. Датчики температуры на основе силикатных пористых стекол, импрегнированных органическими соединениями // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 376–380.

73. Патент RU2527308: «Волоконно-оптический измеритель температуры» / В.Д. Гавричев, А.Л. Дмитриев, Е.М. Никущенко, Е.И. Котова, Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова; заявл. 27.12.2012; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24.

74. Гирсова М. А., Дроздова И. А., Антропова Т. В. Структура и оптические свойства фотохромного кварцоидного стекла, легированного галогенидами серебра // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 229–234.

75. Antroпова Т., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N.. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 401. P. 139–141.

76. Гирсова М. А., Фирстов С. В., Анфимова И. Н., Головина Г. Ф., Куриленко Л. Н., Костырева Т. Г., Полякова И. Г., Антропова Т. В. Высококремнеземные стекла, легированные висмутом // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 861–863.

77. Фирстов С. В., Гирсова М. А., Дианов Е. М., Антропова Т. В. Люминесцентные свойства термоиндуцированных активных центров в кварцоидных стеклах, легированным висмутом // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 5. С. 689–695.

78. Заявка на патент РФ на изобретение RU2015117713 «Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцоидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла» / Т.В. Антропова, М. А. Гирсова, И. Н. Анфимова, Г. Ф. Головина, Л. Н. Куриленко, С. В. Фирстов; заявл. 12.05.15.

79. Пшенко О. А., Дроздова И. А., Полякова И. Г., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Антропова Т. В. Ферромагнитные железосодержащие пористые стекла // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 235–242.

80. Патент RU2540754 «Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами» / Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, И. Н. Дроздова, Т. Г. Костырева, И. Г. Полякова, О. А. Пшенко, С. В. Столяр; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.

81. Лапшин А. Е., Арсентьев М. Ю., Пшенко О. А., Антропова Т. В. Структура сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$ , сформированной в матрице нанопористого стекла // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 817–819.

82. Пшенко О. А., Антропова Т. В., Арсентьев М. Ю., Дроздова И. А. Новые стеклообразные нанокompозиты, содержащие фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-KNO}_3$  // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 5. С. 687–693.



83. Заявка на патент РФ на изобретение RU2015113421 «Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла» / Т. В. Антропова, О. А. Пшенко, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова; заявл. 10.04.2015.

84. Cizman A., Bednarski W., Antropova T. V., Pshenko O., Rysiakiewicz-Pasek E., Waplak S. S., Poprawski R. Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics // *Composites: Part B*. 2014. Vol. 64. P. 16–23.

85. Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R. Magnetic properties of novel magnetic porous glass-based multiferroic nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 649. P. 447–452.

86. Reisfeld R., Levchenko V., Saraidarov Ts., Rysiakiewicz-Pasek E., Baranowski M., Podhorodechi A., Misiewicz J., Antropova T. Steady state and femtosecond spectroscopy of Perylimide red dye in porous and sol-gel glasses // *Cemical Physics Letters*. 2012. Vol. 546. P. 171–175.

87. Reisfeld R., Jasinska B., Levchenko V., Gorgol M., Saraidarov T., Popov I., Antropova, T., Rysiakiewicz-Pasek E. Porous glass as a host of luminescent materials, their applications and site selective determination // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 173. P. 440–444. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.022.

88. Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2-х т. М.: Химия, 1973. 656 с., 688 с.

89. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.

90. Гринвунд Н. В., Эрншо А. Химия элементов: В2-х т. М.: БИНОМ, 2008. Т. 2. 669 с.

91. Гирсова М. А. Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута: Автореф. дис. ... к. х. н. СПб.: ЛЕМА, 2015. 22 с.

# С. И. Свиридов

## Диффузионное формирование новых стеклообразных материалов и покрытий

Важной задачей химии материалов является создание физико-химических основ получения композиционных, керамических, стеклообразных, полимерных, металлических материалов и покрытий с заданными свойствами и функциями. Метод диффузионного формирования является одним из способов получения новых стеклообразных материалов.

Диффузионные процессы лежат в основе многих физико-химических свойств стекол и стеклообразующих расплавов. Кинетика гетерофазных реакций, процессов фазовой дифференциации, ионообменные свойства, удельная электропроводность и числа переноса, вязкость и ряд других свойств определяются в конечном итоге подвижностью катионов или анионных группировок.

Кинетические, термодинамические и энергетические характеристики миграционных процессов тесно связаны со структурой стекла, т.е. ближним и дальним порядком в расположении структурных единиц, с особенностями химической связи. Изучение влияния состава стекол, температуры, размера и заряда диффундирующих частиц на диффузионные процессы и свойства, с ними связанные, ведет к расширению знаний о природе стеклообразного состояния.

Практическое использование диффузионных процессов в стеклообразных системах позволяет создавать новые неорганические материалы с заданными или улучшенными свойствами. Без понимания закономерностей диффузии в многокомпонентных оксидных системах, находящихся в твердом, высоковязком или расплавленном состоянии,

невозможно решение задач, связанных с модифицированием поверхности стекла, интенсификацией процессов ионообменного упрочнения и окрашивания стекла. Особо важно значение процессов диффузии при создании оптических сред с закономерным распределением показателя преломления — самофокусирующих волокон, планарных волноводов, переключателей, микролинз, дифракционных решеток, а также других элементов интегральной оптики, на базе которых возможно создание качественно новых устройств передачи, приема, обработки и хранения информации.

Диффузионные процессы в оксидных стеклах и расплавах имеют существенное значение для технологии металлургических производств, при формировании стеклокерамических покрытий для защиты металлов от воздействия агрессивных сред. В ряду других задач, требующих изучения диффузии в оксидных стеклах, следует упомянуть проблему утилизации радиоактивных отходов путем их стеклования. Проблемы геохимии и геохронологии послужили стимулом для изучения диффузии различных элементов в вулканических стеклах, базальте, других природных оксидных минералах.

Исследования процессов диффузии в ИХС РАН проводятся на протяжении более полувека.

Была изучена кинетика ионообменного взаимодействия стекол с расплавами неорганических солей для большого числа обменивающихся катионов, составов стекол и солевых расплавов, определены константы равновесия, коэффициенты селективности, рассчитаны энтальпии смешения, коэффициенты активности, другие термодинамические характеристики. Впервые изучен процесс равновесного обмена трех щелочных катионов между стеклом и расплавом нескольких солей.

В результате систематического изучения диффузионных процессов в стеклах, основанного на применении радиоактивных изотопов, установлены факторы, определяющие диффузионную подвижность катионов, отличающихся размером и зарядом, в кварцевых [1, 2] и натриевосиликатных стеклах, содержащих добавки оксидов элементов I–IV групп Периодической системы Д. И. Менделеева [3–5] (рис. 1).

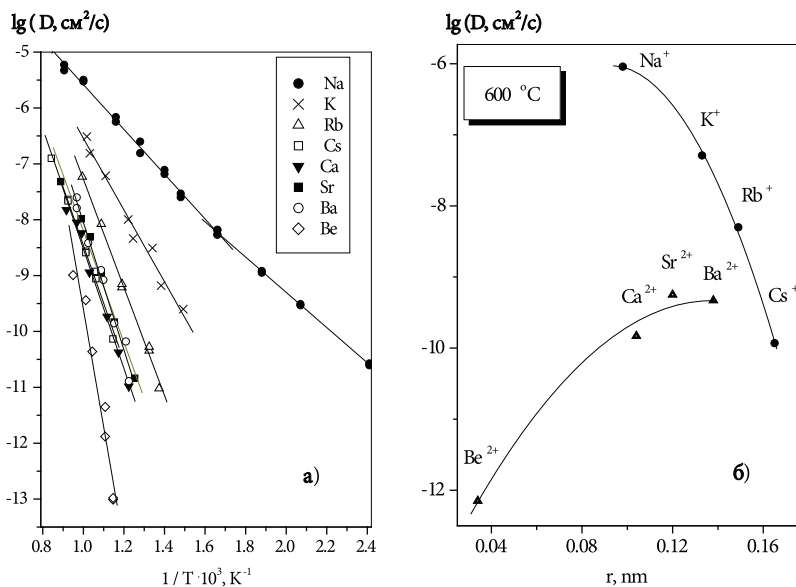


Рис. 1. Зависимость диффузионной подвижности одно- и двухзарядных катионов в стекле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,2\text{SnO} \cdot 2\text{SiO}_2$  от температуры (а) и величины ионного радиуса (б)

Определены значения корреляционных факторов диффузии  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в расплаве  $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{BaO} \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$  [6]. Впервые рассчитан корреляционный фактор гетеродиффузии ионов калия в натриевосиликатном стекле [7].

Обоснована применимость ионообменных представлений для описания взаимной диффузии стеклообразующих расплавов с большими градиентами концентрации различных оксидов щелочных и щелочноземельных элементов [8] (рис. 2).

Исследованы процессы взаимодиффузии расплавов с градиентом концентрации элементов, образующих анионную матрицу стекол. Обнаружено, что механизм взаимодействия расплавов с различной анионной матрицей не всегда определяется потоками компонентов с исходными градиентами [9] (рис. 3).

Установлено, что характер взаимодействия силикатных расплавов с тремя подвижными катионами зависит от сочетания направления

потоков диффундирующих катионов. Разработан метод описания многокомпонентной диффузии [10, 11].

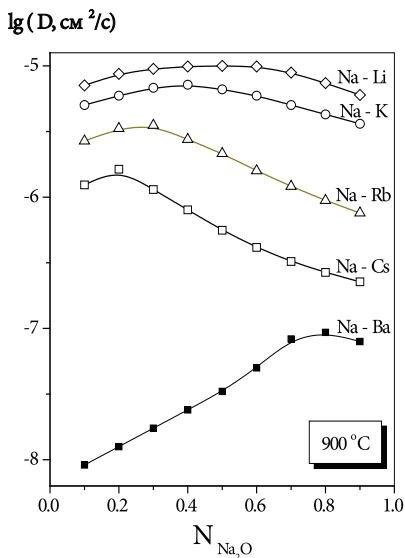


Рис. 2. Зависимость коэффициентов взаимодействия в системах  $(30 - x)Na_2O \cdot xLi_2O \cdot 5Al_2O_3 \cdot 65SiO_2$ ,  $(25 - x)Na_2O \cdot xR_2O \cdot 75SiO_2$ ,  $(R = K, Rb \text{ и } Cs)$  и  $(30 - x)Na_2O \cdot xBaO \cdot 5Ga_2O_3 \cdot 65SiO_2$

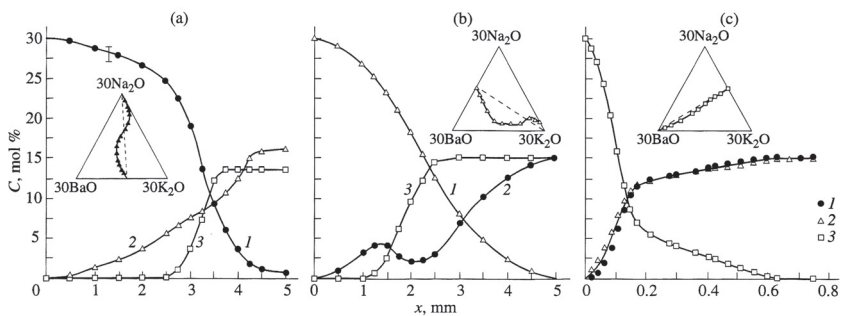
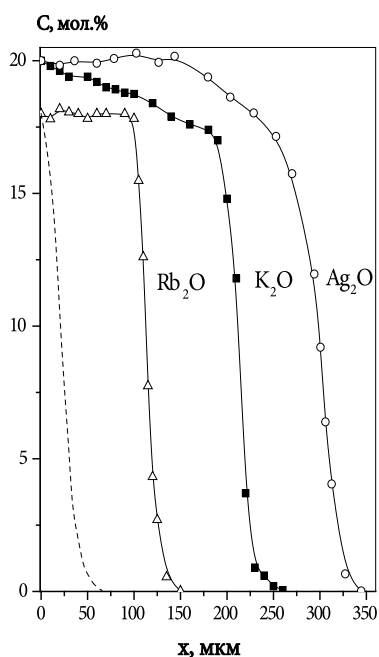


Рис. 3. Концентрационное распределение и диффузионный путь в парах с различными потоками катионов  $Na^+ \rightleftharpoons \frac{K^+}{Ba^{2+}}$  (а),  $K^+ \rightleftharpoons \frac{Na^+}{Ba^{2+}}$  (б) и  $Ba^{2+} \rightleftharpoons \frac{Na^+}{K^+}$  (в)

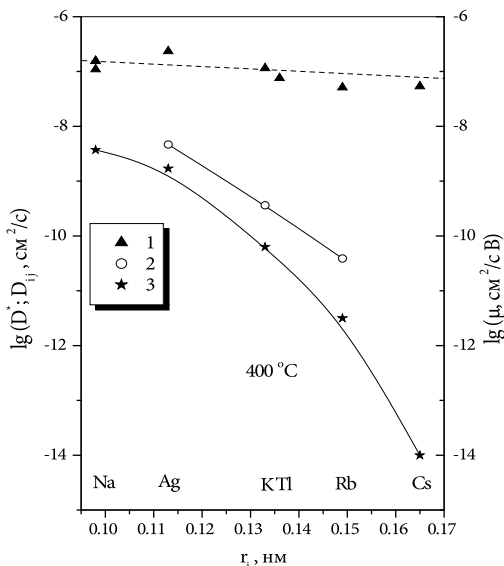
С целью диффузионного формирования стеклообразных материалов с закономерным распределением показателя преломления исследована кинетика взаимодействия натриевосиликатных стекол с расплавами нитратов серебра, калия, рубидия, цезия и таллия в отсутствие и при наложении постоянного электрического поля (рис. 4). Проведение ионного обмена в постоянном электрическом поле не только увеличивает скорость процесса, но и позволяет получить распределение показателя преломления, которое невозможно получить обычным ионным обменом.



**Рис. 4.** Концентрационные профили оксидов серебра, калия и рубидия после взаимодействия стекла  $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$  с расплавами  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{RbNO}_3$  при наложении электрического поля напряженностью  $50\text{ В/см}$ . Температура —  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Время  $1\text{ ч}$ . Пунктирная линия — профиль  $\text{K}_2\text{O}$  в отсутствие поля

Получены систематические данные по влиянию напряженности электрического поля, температуры и времени взаимодействия, влияния состава стекла и солевого расплава на закономерности форми-

рования диффузионной зоны. Определены коэффициенты взаимной диффузии, значения электрической подвижности одновалентных катионов, параметры температурной зависимости [12] (рис. 5).



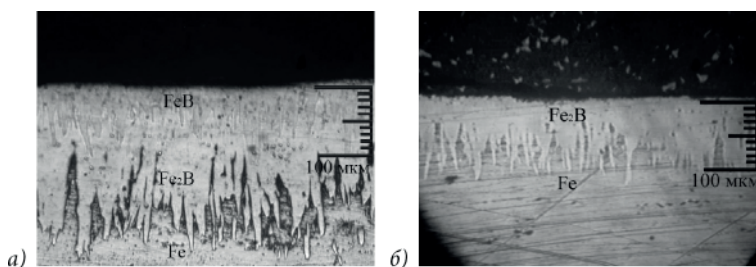
**Рис. 5.** Сопоставление величин электрической подвижности  $\mu$  (1), коэффициентов взаимной диффузии  $D_{ij}$  для составов с равным содержанием обменивающихся катионов (2) и коэффициентов диффузии  $D_{ij}^*$  радиоактивных индикаторов  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{110}\text{Ag}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  (3) с ионными радиусами катионов

Установлено, что в отличие от коэффициентов диффузии электрическая подвижность не зависит от размера и химической природы катиона и определяется подвижностью ионов, входящих в состав исходного стекла. Модели, основанные на уравнении Нернста — Эйнштейна, непригодны для описания кинетики формирования диффузионной зоны при электродиффузии, приводящей к существенному изменению химического состава.

Вопросы кинетики и механизма диффузионных процессов на границе раздела фаз, сопровождаемых одновременным протеканием гетерогенных химических реакций, до сих пор остаются наименее из-

ученными как по наличию экспериментального материала, так и по уровню теоретического осмысления.

Изучен процесс формирования боридных фаз на поверхности железа и титана в системе «оксидный расплав — неорганический восстановитель — металл» с целью развития теории реакционной диффузии и создания физико-химических основ получения нового поколения защитных стеклокерамических покрытий с промежуточным барьерным слоем (рис. 6). Установлено влияние температуры, состава оксидного расплава, химической природы восстановителя, типа кристаллической решетки металла на закономерности кинетики роста и структуру образующихся боридных фаз [13].



**Рис. 6.** Морфология боридных фаз на образцах железа, обработанных в расплаве  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , с добавкой карбида бора (а) и карбида кремния (б). Время 3 ч. Температура 1000 °С

Пористые пластины и гранулы перспективны при создании композитов разнообразного функционального назначения для применения в микроэлектронике, сенсорике, оптике, катализе, медицине и других отраслях науки и техники.

Для получения пористого стекла широко применяется метод сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла с взаимопроникающими фазами, состав и структура которых обусловлены процессами жидкостного фазового разделения (ликвации) щелочно-боросиликатных стекол. В результате получается высококремнеземистое пористое стекло с взаимопроникающими каналами с размерами 4–150 нм. Пористые стекла различного химического состава также получают золь-гель-методом, методом реплик и темплатного синтеза.



В настоящее время исследуется разработанный в ИХС РАН метод ионообменного формирования пористой структуры стекол, основанного на процессах ионного обмена между щелочными катионами стекла с большим ионным радиусом и катионами солевого расплава с меньшим ионным радиусом [14].

Замена щелочных катионов стекла на катионы с меньшим ионным радиусом и, соответственно, с большей силой поля приводит при  $T < T_g$  к возникновению растягивающих напряжений. Воздействие этих напряжений на микродефекты структуры стекла приводит к его разрушению с образованием локальных разрывов. Солевой расплав проникает в микротрещины и смещает границу раздела фаз в глубину от первоначальной поверхности раздела, увеличивая ее площадь. Механизм взаимодействия представляет собой сочетание диффузионного потока катионов с одномоментным массопереносом солевого расплава [15].

Ионообменная обработка пластин модельного стекла состава  $15K_2O \cdot 15BaO \cdot 70SiO_2$  (далее KB) проводилась в расплавах нитратов  $NaNO_3$  и  $LiNO_3$  в интервале температур  $300-500^\circ C$  при изотермической выдержке в течение 2–48 ч (рис. 7, 8).

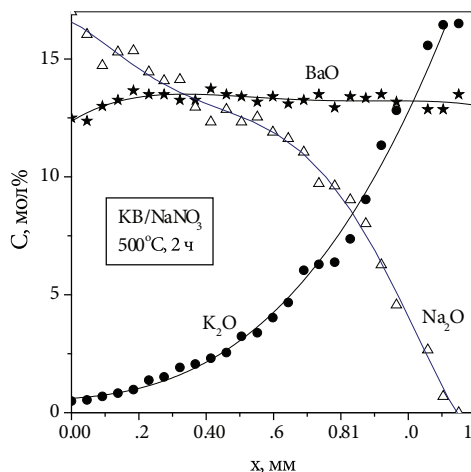
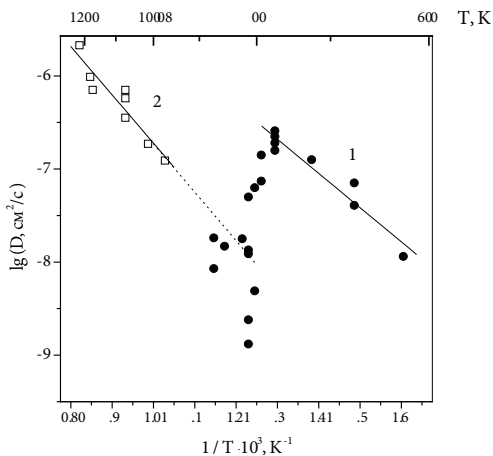


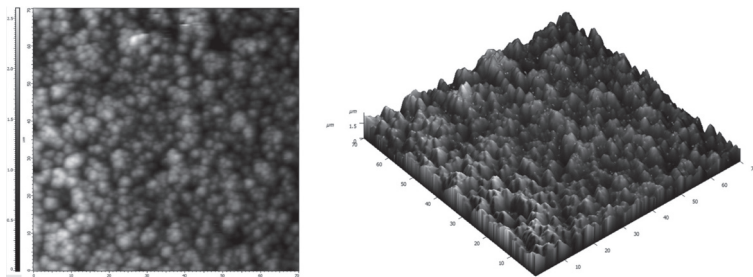
Рис. 7. Концентрационное распределение оксидов Na, K и Ba в диффузионной зоне в паре KB/NaNO<sub>3</sub>



**Рис. 8.** Зависимость  $\lg D$  от температуры для процессов ионного обмена  $KB/NaNO_3$  (1) и взаимодействия расплавов стекол  $KB/N$  (2)

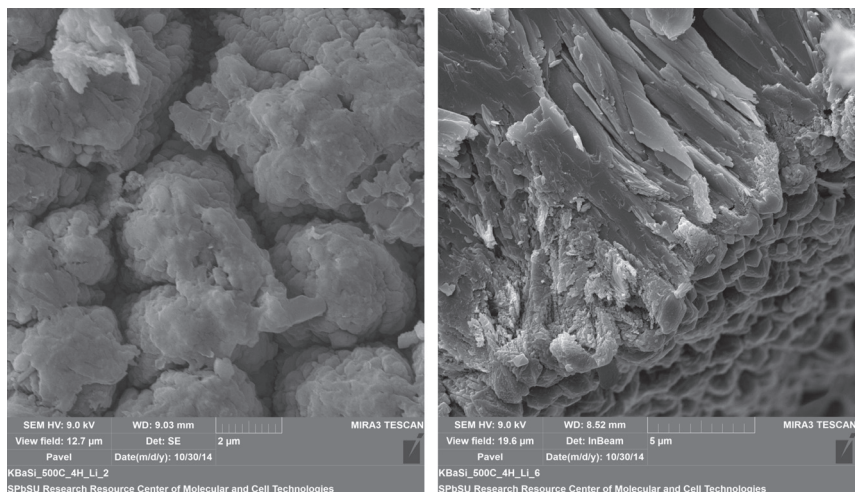
Проведено исследование влияния состава солевого расплава, ионных радиусов обменивающихся катионов, температуры и времени взаимодействия на распределение пор по размеру и строению образующейся структуры.

Характер пористой структуры модельных стекол после обработки в расплаве солей был оценен с помощью методов оптической, атомно-силовой (АСМ), электронной микроскопии и рентгеновской 3D-томографии (рис. 9).



**Рис. 9.** АСМ-изображение поверхности стекла  $KB$  (а — в 2D, б — в 3D) после обработки в расплаве  $NaNO_3$  400 °С, время 4 ч

Электронные микрофотографии исследуемых образцов сняты с сканирующим электронным микроскопе Tescan MIRA3 LMU (Ресурсный центр СПбГУ, рис. 10).

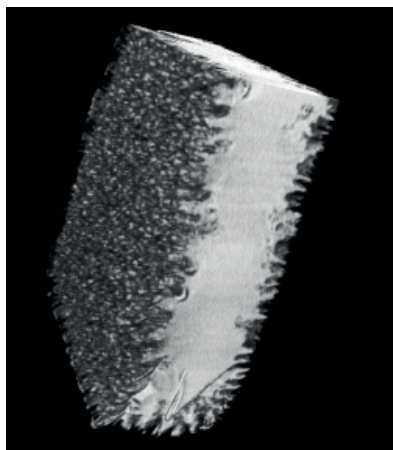


**Рис. 10.** Электронные микрофотографии поверхности стекла KB после обработки в расплаве нитрата лития,  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время 4 ч (а — вид образца сверху, б — вид образца на сломе)

Установлено, что в зависимости от режимов ионообменной обработки в стекле формируется сотовая структура с размерами пор в диапазоне 0,3–5 мкм, пористость образцов изменяется от 0,025 до 0,070 см<sup>3</sup>/г (обработка в нитрате натрия) и от 0,01 до 0,03 см<sup>3</sup>/г (обработка в нитрате лития).

Методом рентгеновской компьютерной 3D-томографии (томограф SkyScan 2011, Ресурсный центр СПбГУ) проанализирована трехмерная внутренняя микроструктура и рассчитана общая, закрытая и открытая пористость образцов стекол (рис. 11).

Широкое распространение получили оксидные стеклообразные материалы, обладающие ферромагнитными свойствами, предназначенные для использования в области электроники, магнитооптики, лазерной техники.



**Рис. 11.** Компьютерная 3D-томография образца стекла KV после взаимодействия с  $\text{LiNO}_3$ . Температура 500 °С, время 8 ч.  
Пористость: закрытая — 0,75%; открытая — 78,0%; общая — 78,75%

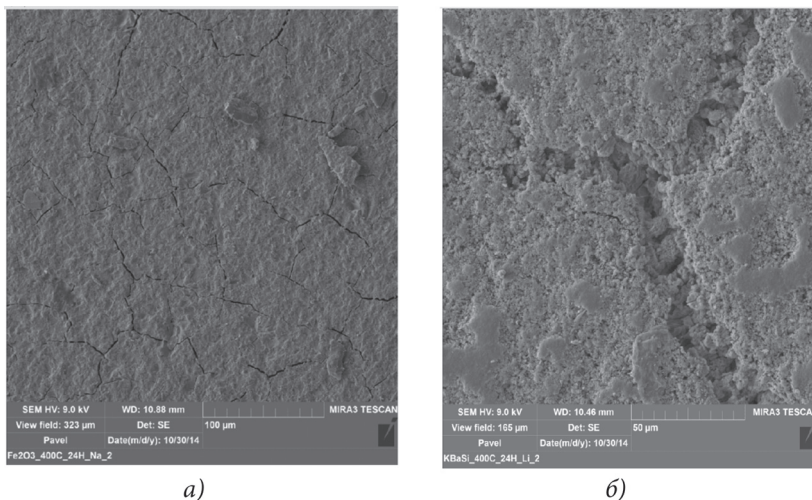
В настоящее время проводятся работы по получению пористого железосодержащего стекла, обладающего ферромагнитными свойствами и служащего матрицей для введения сегнетоэлектрика и получения мультиферроиков.

Для решения этой задачи проводилась ионообменная обработка стекла состава (мол.%)  $20\text{K}_2\text{O}$   $12,5\text{FeO}$   $12,5\text{Fe}_2\text{O}_3$   $55\text{SiO}_2$  (далее KF) в расплавах  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{LiNO}_3$  в интервале температур 350–500 °С при изотермической выдержке в течение 2–24 ч.

Предварительная термообработка стекла KF при температуре 600 °С в течение 6 ч приводит к формированию магнитной фазы  $\text{KFeSiO}_4$ . Ионообменная обработка в расплавах  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{LiNO}_3$  приводит к формированию пористой матрицы при сохранении магнитных свойств.

На рис. 12 представлены СЭМ-изображения поверхности стекла KF после ионообменной обработки в расплаве нитрата лития и натрия при 400 °С и 24-часовой изотермической выдержке. Видно, что характер поверхности стекла после обработки в расплавах лития и натрия отличается. После обработки в расплаве нитрата лития хорошо видна пористая (рыхлая) структура с размером пор 0,25–2,00 мкм и крупные трещины

(каналы) шириной порядка 15 мкм. По данным рентгеновской томографии общая пористость составляет 25,7%, открытая — 25,2%.



**Рис. 12.** СЭМ-изображение поверхности стекла KF после ионообменной обработки в расплавах нитрата натрия (а) и лития (б), 400 °С, 24 ч

## Литература

1. Жабрев В. А., Моисеев В. В., Свиридов С. И., Чистосердов В. Г. Изучение диффузии ионов натрия в кварцевом стекле // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 3. С. 272–275.
2. Жабрев В. А., Моисеев В. В., Свиридов С. И., Чистосердов В. Г. Изучение диффузии двухвалентных ионов в кварцевом стекле // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 4. С. 331–334.
3. Moiseev V. V., Zhabrev V. A. Study of the diffusion of sodium ions in glasses by radioactive tracer method // Silicate Ind. 1965. Vol. 30. № 9. P. 495–499.
4. Свиридов С. И., Жабрев В. А. Диффузия одно- и двухзарядных катионов в натриевооловосиликатных стеклах в интервале 500–800 °С // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. № 5. С. 524–529.

5. Свиридов С. И. Диффузия катионов в натриевокалиевых и натриевобариевых силикатных расплавах // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 2. С. 47–54.

6. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Миграционные процессы в стеклообразующих расплавах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 1. С. 156–159.

7. Sviridov S. I. Diffusion correlation factor of potassium ions in a sodium silicate glass,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$  // Phys. Chem. Glasses. Europ. J. Glass Sci. Technol. B. 2009. Vol. 50. № 1. P. 23–26.

8. Sviridov S. I. Interdiffusion in silicate melts with different modifying oxides and similar anionic matrices // Phys. Chem. Glasses. Europ. J. Glass Sci. Technol. B. 2014. Vol. 55. № 3. P. 130–135.

9. Свиридов С. И., Жабрев В. А., Костин К. Б., Мухенберг К. М. Взаимная диффузия в стеклообразующих расплавах при наличии градиента концентрации оксидов двух- и трехвалентных элементов // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14. № 5. С. 699–705.

10. Жабрев В. А., Исаков А. И. Взаимодиффузия в силикатных расплавах, содержащих три катиона ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. № 2. С. 188–193.

11. Свиридов С. И., Елисеева Н. П. Взаимная диффузия катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в силикатных расплавах // Физика и химия стекла. 1997. Т. 23. № 2. С. 212–232

12. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Электродиффузия ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Tl}^+$  в натриевосиликатном стекле // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 2. С. 230–237.

13. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Диффузионное формирование боридных фаз на поверхности железа // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 3. С. 468–475.

14. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Способ получения пористого стекла // Патент на изобретение № 2540751. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 22.12.2014 г.

15. Свиридов С. И., Елисеева Н. П. Взаимодействие стекол с расплавами нитратов в системах, содержащих  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 2. С. 216–227.

# **И. Ю. Кручинина**

## **Энергетика и экология XXI в., новые виды энергетических ресурсов и химических источников тока**

### **Введение**

Задача материаловедения состоит в оснащении новыми разработками материалов те области жизнедеятельности человека, в которых эти достижения будут наиболее ощутимыми. Экономика передовых промышленно развитых стран ориентирована на инновационно-технологические модели развития, в которых роль энергетики является ведущей в структуре национальной экономики [1, 2]. Многие проблемы энергетики на современном уровне уже не решаемы без применения качественно новых материалов со свойствами, которых нет в природе.

Основа энергетики — преобразование одного вида энергии (первичной энергии топлива, воды, солнца, ветра и др.) в электроэнергию, тепло (холод).

Традиционные источники энергии — ископаемое топливо — по-прежнему составляют основу энергетики, но к началу XXI в. после энергетического кризиса 70-х гг. в развитии отечественной и мировой энергетики возник ряд новых тенденций, связанных с грозящим исчерпанием традиционно используемых запасов ископаемого топлива (уголь, нефть, газ, ядерное топливо), усиливающимся загрязнением окружающей среды и глобальными климатическими изменениями [2]. Наблюдается усиление дерегулирования централизованного энергоснабжения в усложняющихся условиях длитель-

ной эксплуатации физически и морально стареющего оборудования, отсутствие перспективных заказов на самые крупные машины, перенос внимания многих производителей на повышение надежности оборудования и проблемы энергосбережения, возрождение интереса потребителей к децентрализованным (автономным) энергоустановкам малой мощности на возобновляемых источниках окружающей среды для обеспечения собственной энергетической безопасности [1]. Огромный потенциал этих источников, таких как энергия воды, ветра, солнца, теплота ядра Земли, биомассы, в перспективе — водорода, а также достаточно энергоемких отходов промышленности и сельского хозяйства, сулящий полное энергетическое изобилие и решение экологических проблем, в настоящее время используется крайне незначительно, составляя менее 1% в мировом потреблении энергии [2].

Альтернативные источники энергии (возобновляемые) перспективны как экологически чистые, но проблема их внедрения — малая плотность потока энергии, приводящая к неэффективному использованию и дороговизне генерирующих мощностей.

Ренессанс атомных станций определяется высокой эффективностью энергетического оборудования и качеством вырабатываемой электроэнергии, но требует усиленного внимания к решению проблем безопасности [1].

Неизбежность потерь при преобразовании энергии из одного вида в другой обуславливает необходимость организации процесса трансформации энергии, обеспечивающей минимальные потери энергии при ее оптимальном использовании.

Проблема автономного энергоснабжения связана с существующими ограничениями на удельную энергоемкость материальных сред и на плотность потоков энергии различного происхождения в процессе преобразования и передачи энергии и в критических режимах — во время пиковых нагрузок при использовании нестабильных возобновляемых источников и вторичных низкопотенциальных ресурсов.

Современные проблемы энергетики связаны, таким образом, как с поисками новых источников энергии и использованием возобновляемых источников, так и повышением коэффициента полезного



действия всего технологического цикла производства и потребления энергии.

Проблема эффективного и экономичного использования энергетических ресурсов может быть решена только выбором оптимального оборудования для конкретных энергетических установок и рациональных режимов их работы.

Создание новых материалов является другой важнейшей сферой деятельности человека. Материаловедческой задачей в энергетике — предметом научных исследований — является моделирование, конструирование и производство материалов, которых нет в природе, с заданными специальными физико-химическими свойствами, поиск, разработка и синтез новых электротехнических материалов при использовании нанотехнологий, позволяющих усовершенствовать конструкции с целью повышения их эффективности [3, 4].

Для развития приоритетных направлений энергетики и экологии в ИХС РАН под руководством академика Я. Б. Данилевича с 2006 г. осуществлялись фундаментальные и прикладные исследования в области нетрадиционной и химической энергетики, неравновесной термодинамики и теплофизики, электрофизики и электрических машин, применения новых (в том числе наноструктурных) материалов, а также создания новых энергетических технологий децентрализованного использования как местных возобновляемых, так и традиционных источников энергии малой мощности. Целью этих исследований было создание физико-химических основ разработки и применения альтернативных источников, преобразователей и накопителей энергии различного вида, обеспечение эффективного функционирования инновационной инфраструктуры и конкурентоспособности рынка инновационных разработок, в частности в такой наукоёмкой и востребованной области, как энергетика [5].

В разные годы проводился целый комплекс работ:

- теоретическое и экспериментальное изучение макроскопических, молекулярных и наноструктурных систем конверсии энергии; выявление условий и критериев термодинамической устойчивости, режимов самоорганизации, динамики эволюции и деградации, механизмов регуляции открытых конверсионных систем как факторов,

определяющих экономичность, маневренность, надежность, ресурс и экологическую безопасность их техногенного использования;

- диагностика и прогнозирование показателей эффективности, в том числе удельных мощностных характеристик и экономичности, конверсионных систем при различных плотностях энергетических потоков и различной степени их сопряженности на базе моделирования неравновесных процессов переноса и преобразования энергии в различных временных масштабах;

- поиск новых научно-технических решений по переходу на альтернативные не возобновляемые источники высокой удельной плотности, повышенной эффективности и экологичности для стационарной и силовой энергетики больших мощностей и бытовых нужд;

- разработка систем регулирования и распределения энергии для автономных (децентрализованных) энергетических установок, силовых и транспортных установок, установок когенерационного типа;

- развитие новых энергетических технологий применения возобновляемых природных и вторичных источников малой удельной плотности (солнечные батареи, геотермальные и ветровые установки, волновые, приливные и свободнопоточные гидроэлектростанции, переработка биомассы и т.д.) с запасанием и хранением энергии;

- разработка и синтез новых нанокompозитных соединений и материалов с заданными электрофизическими, магнитными, механическими, теплофизическими и другими свойствами для применения в качестве функциональных и конструкционных элементов, защитных покрытий и катализаторов в энергетических установках широкого спектра (высокотемпературные керамические камеры сгорания, газотурбинные и другие тепловые двигатели и высокооборотные электрогенераторы, энергоемкие накопители и топливные элементы, кислородные насосы, коммутирующие устройства, линии электропередачи, трансформаторные и распределительные подстанции, силовые и энергетические компоненты для малоразмерной (микросистемной) техники и устройств нетрадиционной энергетики на возобновляемых источниках и пр.).

В ИХС РАН под руководством академика В.Я. Шевченко уже длительное время серьезно занимаются фундаментальными иссле-

дованиями природы наноразмерного состояния вещества, принципами самоорганизации наноразмерных структур, созданием функциональных наноструктурированных материалов и покрытий [3–7]. Подобные задачи развивают новые химические концепции и методы синтеза. Принципиально новым подходом является контролируемое производство наноструктурированных поверхностей в процессе самоорганизации, производство самих материалов с улучшенными или заданными свойствами [6, 7].

Сотрудники лаборатории химической энергетики и экологии, используя многолетний материаловедческий опыт коллектива исследователей ИХС РАН, ставят и решают новые актуальные задачи [3].

## **Процессы переноса во фрактальных средах и системах**

Группой научных сотрудников под руководством д. т. н. А. Н. Коваленко при поддержке фонда РФФИ изучались процессы переноса во фрактальных средах и системах [8]. Сотрудниками разработана базовая методика термодинамического анализа генерации энтропии в неравновесных процессах переноса вещества и энергии во фрактальных средах со сложной самоподобной иерархической структурой, проявляющейся в биологических тканях и организмах, ультрадисперсных, микропористых, наноструктурных и нанокомпозитных материалах, средах и системах и обуславливающей существенные отличия их физических свойств и геометрической размерности от традиционной сплошной среды. В основу методики положена оценка масштабной инвариантности аттрактора энтропии в условиях динамического хаоса, характеризующего процессы фрактального переноса во времени и в пространстве. Методика и реализующий ее алгоритм апробированы при изучении фрактальной иррегулярности энтропийных характеристик процессов энергообмена в биологических организмах. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности ее использования для мобильной диагностики, мониторинга и оперативного прогнозирования общей устойчивости функционирования организма с ранним выявлением симптомов критических угроз жизни.

Этот же подход применим при анализе полученных экспериментальных результатов по измерению характеристик теплопроводности новых электроизоляционных материалов, создаваемых на основе введения нанокompозитов в традиционные электроизолирующие среды. Эксперименты выявили заметное увеличение (в 1,5–1,8 раза) коэффициента теплопроводности, применяемого в традиционных моделях теплопереноса в сплошной среде.

Разработана методика математического и компьютерного моделирования процессов зарождения и роста наночастиц и наноразмерных пленок в наноструктурных средах и композитных материалах. В основу этой методики положен метод случайных (броуновских) блужданий с хаотической диффузией агрегации, при котором наночастицу нефиксированного размера можно рассматривать как совокупность химических связей различного типа (ионных, ковалентных, гипервалентных и водородных), их энергетических характеристик и поверхностных энергетических свойств. Результаты расчетов распределения частиц дают вероятностный набор хаотично расположенных структур, являющихся типичным фрактальным кластером в полном соответствии с теоретическими представлениями Б. Мандельброта и синергетической концепцией самоорганизации диссипативных структур в неравновесных термодинамических системах открытого типа. В целом эти результаты подтверждаются сравнением с экспериментальными данными атомно-силовой микроскопии ряда структурных образований веществ, синтезированных различными методами в ИХС РАН. С целью направленного воздействия на процессы формирования нанопленок с заданными фрактальными свойствами, в частности применительно к разработке технологии изготовления элементов нанорадиоэлектроники (фрактальных антенн) на основе систем проекционной электронной литографии, для переноса наноразмерного изображения с источника (маски-катода) на анод-подложку формируемой нанопленки предложено использовать явление высоковольтного тлеющего разряда и сопутствующей ему ионно-электронной эмиссии. Полученные экспериментальные результаты показали пригодность подобной технологии для целей электронной нанолитографии как по кинетическим характеристикам производи-

тельности процесса экспонирования резиста, так и по достижимому разрешению с учетом влияния неравновесности и взаимодействия различных перекрестных процессов переноса зарядов в ионно-электронных пучках и катодно-анодных материалах на образование и функционирование изучаемых систем [8].

## **Материаловедческие проблемы высокооборотных микротурбогенераторов**

Прикладная проблема эффективного и экономичного использования энергетических ресурсов может быть решена только выбором оптимального оборудования и рациональных режимов работы конкретных энергетических установок. Наиболее значимыми проблемами, в решении которых необходимо участие материаловедов, являются

- экономия энергопотребления;
- уменьшение материалоемкости на единицу мощности и связанная с этим экономия природных ресурсов при производстве материалов;
- снижение трудоемкости изготовления, обеспечивающее снижение себестоимости продукции;
- малоотходное производство, позволяющее уменьшить затраты на утилизацию отходов и нагрузку на окружающую среду;
- уменьшение вибраций и шума, имеющих как социальный, так и экологический эффект;
- снижение теплоотдачи в окружающую среду, обеспечивающее уменьшение парникового эффекта.

Из вышесказанного следует, что материаловедческой задачей в энергетике является разработка материалов с заданными при проектировании специальными физико-химическими свойствами, поиск и синтез новых электротехнических материалов, позволяющих усовершенствовать конструкции с целью повышения их эффективности [4, 9, 10].

Эффективное развитие децентрализованной энергетики связано с возможно более полным использованием местных ресурсов и при-

менением когенерационных технологий для совместной выработки электричества и теплоты. Создание микрогазотурбинных установок позволят плавно наращивать энергетический потенциал с максимальной отдачей от капитальных вложений.

Исследования по обоснованию создания электромеханических преобразователей энергии нового поколения на основе разработки новых материалов и методов расчета выполнялись коллективом лаборатории под непосредственным руководством академика Я. Б. Данилевича, д. т. н. И. З. Богуславского, д. т. н. Г. В. Рубисова, д. т. н. В. Н. Антипова, д. т. н. И. Ю. Кручининой, д. т. н. Ю. Ф. Антонова.

В лаборатории разработан ряд высокооборотных турбогенераторов широкого диапазона мощностей от 250 кВт до 6 МВт с частотой вращения от 12000 до 60000 об/мин для децентрализованной (локальной) энергетики на основе материаловедческих исследований [10]. Возможности повышения эффективности нового поколения современных электромеханических преобразователей энергии связаны с совершенствованием электрических, магнитных и механических свойств материалов [12, 13].

Электрические ограничения обусловлены уровнем допустимой линейной нагрузки, определяемым классом изоляции обмоток (порядка 500 А/см). Так, повышение эксплуатационных характеристик и класса нагревостойкости изоляционных материалов и покрытий, получение тонкой, механически прочной, износостойчивой электроизоляции, повышение теплопроводности пазовой изоляции примерно вдвое (до  $\lambda = 0,4-0,45$  Вт/м·град) и, самое главное, контакта изоляции в пазу (0,17 Вт/м·град) до величины теплопроводности железа (0,27 Вт/м·град) будут способствовать увеличению коэффициента использования меди обмотки, позволит существенно повысить линейную токовую нагрузку в обмотке статора. Повышение электропроводности проводящих материалов обмоток и увеличения токовой нагрузки статора позволит принципиально решить задачу наращивания единичной мощности генерирующего оборудования.

Магнитные ограничения связаны с уровнем насыщения материала, который ограничивает величину магнитной индукции. Особенно важно это ограничение в высокооборотных машинах, где высокая

частота перемагничивания материала статора ограничивает магнитную индукцию в воздушном зазоре величиной 0,5 Тл. Актуальной является задача изготовления статора и ротора электрической машины методами порошковой металлургии из композитных материалов с заданными свойствами [14].

Изменение характеристик магнитомягких материалов, применяемых в электрических машинах, может обеспечить отказ от пазовой изоляции, повышение коэффициента заполнения сталью до 1, уменьшение потерь от вихревых токов, упрощение технологических операций пакетирования и конструкции ротора в целом [15].

В связи с высокой частотой перемагничивания (200 Гц при 12 000 об/мин) для снижения потерь в сердечнике статора быстроходных электромеханических преобразователей энергии обычно применяется сталь электротехническая горячекатаная тонколистовая марки 1521 толщиной 0,2 мм. Перспективы снижения потерь сердечника статора связаны с переходом на аморфные металлические сплавы. Так, высокожелезистый сплав 94 ЖСР-А имеет индукцию насыщения  $B = 1,6$  Тл и удельные потери  $P_{1,3/50} = 0,46-0,26$  Вт/кг, т.е. в 2–3 раза меньше, чем лучшие холоднокатаные стали. Коэффициент полезного действия турбогенератора с сердечником статора из аморфной стали толщиной 0,05 мм может быть увеличен на 0,6%.

Механические ограничения определяются механическими нагрузками электромеханического преобразователя энергии. Проблемы создания оборудования на частоты вращения порядка 6000 об/мин различной мощности решены при имеющихся промышленно производимых материалах. При создании оборудования на повышенные частоты вращения возникают проблемы, не решаемые применением имеющихся материалов. Существующие технологические особенности разрабатываемых конструкций обуславливают необходимость обеспечения надежного контакта между деталями магнитной системы, вследствие чего требуется соединение посредством бандажного цилиндра, насаживаемого горячей посадкой, поэтому коэффициент температурного расширения желательнее иметь значительно выше. (В современных немагнитных сплавах он составляет  $(1,0-1,2) \cdot 10^{-5}$  град<sup>-1</sup>.)

В эффективных быстроходных машинах с постоянными магнитами, роторная система подвергается большому центробежному нагружению. Например, расчетными методами получены максимальные значения механических напряжений в зависимости от соотношения длины машины и ее диаметра. В частности, для конструкции, в которой отношение длины машины к внешнему диаметру статора  $L/D \geq 10$ , расчетные напряжения в бандажном цилиндре составляют 1000–1200 МПа. В этом случае требуется немагнитная сталь с пределом текучести 1600–1800 МПа. Такой материал существует, но для изготовления бандажного цилиндра требуется сложная технология термической обработки. Для конструкции оптимальной геометрии ( $L/D \sim 6$ ) расчетные напряжения в бандажном цилиндре составляют 1600 МПа. В этом случае требуется немагнитная сталь с пределом текучести выше 2600 МПа [16].

Ограничения и требования по механической прочности бандажного узла являются различными для конкретных конструкций машин. Необходимые геометрические параметры конструкции определяются в результате решения трехмерной контактной задачи теории упругости по данным математического моделирования процессов механического нагружения вращающегося ротора и теоретической оценки наличия и влияния на напряженно-деформированное состояние концентраторов механического напряжения [9, 17].

Научный и практический интерес представляет получение легкого и прочного материала для ротора, что может быть достигнуто, например, использованием матрицы карбида титана или алюмоборонитридной керамики с наноструктурными компонентами [9]. По данным расчетных исследований, предел текучести такого сплава может быть увеличен до 1200 МПа при плотности материала порядка  $2,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Подобные характеристики материала позволят изготовить ротор турбогенератора с внешним диаметром до 400 мм при частоте вращения до 60 000 об/мин [9, 17].

В качестве методов решения механических проблем высокооборотных машин, обусловленных прочностными свойствами материала бандажа, возможны три варианта: применение органопластиков с улучшенными характеристиками (прочность на растяжение более



2500 МПа, допустимые тангенциальные напряжения от 1500 МПа), применение сталей микролегированных в наносоостоянии, микромодифицирование поверхности металла с образованием упрочняющего наноструктурированного покрытия [18, 19].

В лаборатории по разработанным методикам и алгоритмам в 2009–2011 гг. выполнены расчетные исследования и конструктивная проработка электромеханических преобразователей энергии — перспективного турбогенератора СГПМ-6000–12000 (6 МВт, 12000 об/мин), мини-турбогенератора СГПМ-100–100000 (100 кВт, 100000 об/мин), разработан и изготовлен модельный мини-турбогенератор СГПМ-1,2–18000 (1,2 кВт, 18000 об/мин) для исследования влияния свойств применяемых наноструктурных покрытий ротора на уровень механических потерь и на характеристики машины [9, 11–13, 17, 19–22].

Известны возможности широкого воздействия на свойства электротехнических сталей. Так, например, присадка кремния существенно изменяет свойства материала, вызывая образование больших кристаллов, для которых характерна меньшая площадь петли гистерезиса. Соответственно, для получения минимума потерь и требуемой для проведения магнитного потока через магнитопровод магнитной проницаемости материалов содержание кремния в электротехнической стали целесообразно увеличивать. Увеличение содержания кремния с 1 до 4% приводит к возрастанию удельного электрического сопротивления сплава в 2,5 раза, что приводит к соответствующему уменьшению потерь от вихревых токов. По условиям механической прочности содержание кремния практически ограничено 4,5%, при этом предел текучести увеличивается почти в 5 раз, предел прочности возрастает в 2,5 раза. При дальнейшем увеличении доли кремния материал становится хрупким и плохо обрабатываемым, что объясняется высоким сопротивлением сплава малым пластическим деформациям и низкой прочностью [10, 15].

В наших исследованиях показано, что повышение предела текучести достигается при введении фуллеренов в структуру материала массивного ротора. Получены образцы материалов модифицированных композиционных сплавов с повышенным до 6–7% и 10–12% содержанием кремния. Ротор с такой структурой был

изготовлен и испытан в лаборатории в конструкции асинхронной электрической машины [4, 10].

Создание автономных микроисточников электрической энергии связано с расширением потребности в энергетических установках нового поколения при исследованиях космоса, поисках полезных ископаемых, энергоснабжении и охлаждении переносной электроники, децентрализованного энергообеспечения, системах обслуживания магистральных нефте- и газопроводов, робототехнике и т.д. В России при длине магистральных газопроводов свыше 150 тыс. км, на компрессорных станциях, расположенных примерно в 100 км друг от друга вдоль «трубы», работает более 4000 газоперекачивающих агрегатов. Газопровод часто проходит по местностям, лишенным электросетей. В таких условиях целесообразно применять автономные компактные источники электропитания с частотой вращения более  $100\,000\text{ мин}^{-1}$ . Требования оптимальности автономных энергетических микроисточников тока сводятся к высокой удельной мощности при максимально возможной экономичности и минимальных массогабаритных показателях. Легкие и компактные устройства должны иметь возможно большую удельную массовую и объемную плотность энергии (от  $500\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ ). Для получения приемлемой эффективности такие установки должны работать в условиях высоких температур порядка ( $1200\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ ), а для их изготовления необходимо применять особые конструкционные керамические материалы.

Основные технические и технологические характеристики керамики, определяющие возможность использования ее для изготовления деталей энергетической микротурбогенераторной установки, — это прочность при высоких температурах ( $1323\text{--}1623\text{ }^\circ\text{C}$ ), прочность на изгиб при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , трещиностойкость, стойкость к истиранию, коэффициент теплового расширения, термоцикличность, эрозионная стойкость при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , а также структурная и термодинамическая стабильность керамических материалов в условиях эксплуатации при резких изменениях температуры, давления, нагрузки. Лаборатория химической энергетики и экологии ИХС РАН имеет опыт разработки высокооборотного генератора-двигателя для микрогазотурбинной установки на основе нескольких типов керамики: нитрида и карби-

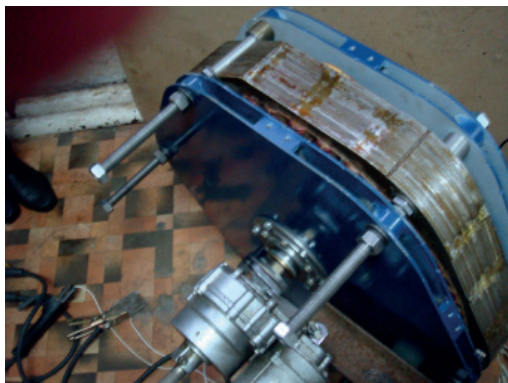
да кремния, алюмоборонитридной керамики, «Суграв». Существенным недостатком керамики является недостаточная прочность на растяжение для изготовления высоконагруженных вращающихся элементов конструкции. Использование нанотехнологии позволяет повысить качество керамики (механическую прочность, низкую пористость, структурную и термодинамическую устойчивость, трещиностойкость, пластичность, износостойкость и т.д.). Керамика с такими требуемыми свойствами нужна для работы в качестве деталей энергетической микротурбогенераторной установки [23].

**Возобновляемая энергетика.** Гидроэнергетика, ветроэнергетика, солнечная фотоэнергетика, биоэнергетика, геотермальная энергетика — каждое из этих понятий может быть предметом отдельного исследования. У каждого из первичных источников энергии есть свои особенности. Использовать геотермальные источники выгодно для децентрализованной энергетики. Наиболее целесообразной является система с промежуточным теплообменником и откачкой отработанных вод обратно в скважину. Применение коррозионностойких наноструктурированных покрытий для теплообменника первого контура исключит агрессивное воздействие на него геотермальных вод.

В области малой гидроэнергетики имеется огромный неиспользуемый потенциал малых потоков. В частности, в качестве резервного энергоисточника для многоэтажного центра Охта в Санкт-Петербурге разработан проект малой Охтинской МГЭС мощностью 600 кВт на основе материалов с улучшенными свойствами: системой возбуждения от высококоэрцитивных постоянных магнитов NdFeB, сердечником статора в виде тора из тонколистовой анизотропной электротехнической стали с пониженными удельными потерями, обмоткой статора с пониженным активным сопротивлением, с опорами из магнитоластов. Для уменьшения габаритов МГЭС впервые применено решение с числом пазов на полюс и фазу  $q < 1$  (д. т. н. Антонов Ю. Ф.).

Производство энергии на ветроэлектростанциях (ВЭС) в мире неуклонно возрастает. Согласно программе «Wind Force 13», производство электроэнергии за счет энергии ветра в 2020 г. должно достичь 13% от общего производства энергии [2]. Крупные ВЭС характеризуются повышенным уровнем шума, они ограничены требованиями по

месторасположению, в то время как ВЭС небольшой мощности 10–30 кВт — рациональное и разумное решение для городской среды или автономных хозяйств. В лаборатории химической энергетики ИХС РАН разработана ветроэнергоустановка оригинальной конструкции, состоящая из вертикально-осевой турбины, синхронного генератора с возбуждением от постоянных магнитов, цифровой системы управления энергетическими режимами (Миронов Б. Н.). Установка опробована в натурных испытаниях, работоспособна при скорости ветра от 1 м/сек, бесшумна в эксплуатации (рис. 1, 2) [24, 25].



*Рис. 1. Низковольтный синхронный ветрогенератор*



*Рис. 2. Ветроэнергоустановка*

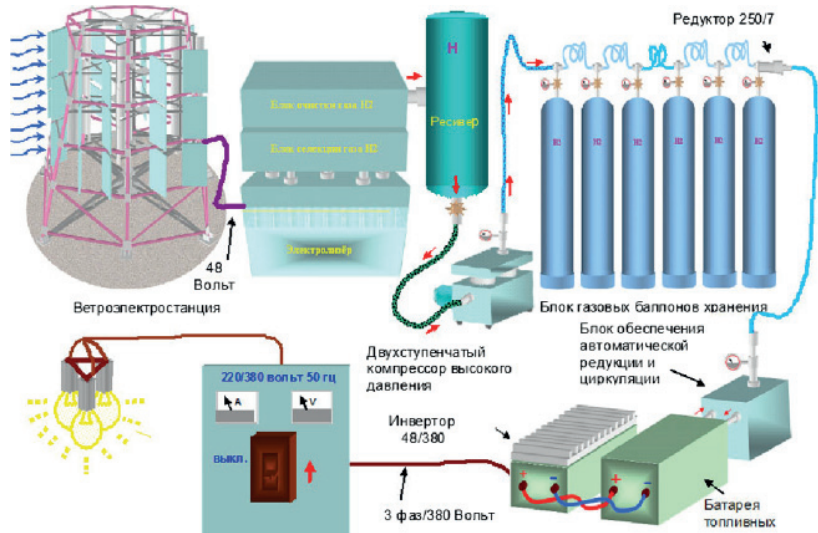
Для подготовки инфраструктуры водородной энергетики, использования возобновляемого источника энергии (ветра) для получения электроэнергии и водорода в качестве вторичного энергоносителя предложена концепция ветроэнергоустановки с технологическим циклом производства (методом электролиза), аккумулирования и применения водорода.

Водород в весовом отношении имеет в 3 раза более высокую теплотворную способность, чем бензин. Одна из проблем, возникающих при замене нефти и газа альтернативными источниками энергии, связана со значительными энергозатратами при производстве водорода и, как следствие, высокой стоимостью его получения в промышленных количествах.

Например, при получении 1 м<sup>3</sup> водорода методом парового реформинга углеводородов требуется около 1,5 кВт·ч (19000 кДж) тепловой энергии, получаемой от сжигания углеводородного топлива. Экологически чистым методом получения водорода является электролиз. Достоинством метода является дешевое сырье — вода, возможность получения водорода высокой чистоты и попутное производство кислорода. Применение кислорода устраняет необходимость использования дорогостоящих и шумных компрессоров воздуха, потребляющих до 15% мощности и имеющих большие тепловые потери. При использовании кислорода в качестве окислителя отпадает также необходимость очистки воздуха от вредных примесей. Существенный недостаток метода состоит в том, что стоимость водорода на  $\square$  определяется стоимостью затрачиваемой на его производство энергии. При сжигании в двигателях внутреннего сгорания чистого водорода его производство должно составлять ~35% от производства органического топлива (~184 млрд. м<sup>3</sup>/год), что влечет расход электроэнергии ~920 млрд. кВт·ч/год при получении его электролитическим способом. С учетом неизбежных потерь при транспортировке водорода рост этих величин может составить дополнительно до 25% [22, 25]. Именно поэтому привлекательна идея использования возобновляемого источника энергии (ветра) для производства водорода методом электролиза.

В лаборатории проведен сравнительный анализ и выполнены расчеты для различных вариантов конструктивного исполнения син-

хронных генераторов, создан низкооборотный генератор мощностью 10 кВт, 380 В, 150–300 мин<sup>-1</sup> с возбуждением от постоянных магнитов в комплекте с уникальной ветровой турбиной и блоком электронной регулировки энергетического режима, обеспечивающим подачу импульса тока с определенной формой и продолжительностью (рис. 3) [26, 27].



**Блок-схема интегрированных модулей ветро-водородной энергетической установки.**

**Рис. 3.** *Схема интегрированной ветроэнергостановки с электролизером для производства водорода и топливными элементами*

В схеме ветроустановки предусмотрены топливные элементы. Разработка мембранных, электродных и электролитных материалов для низкотемпературных портативных водородно-воздушных гибридных твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) и средне- и высокотемпературных нанокерамических твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) стала приоритетным направлением исследований группы исследования наноматериалов для химических источников тока (д. х. н. Шилова О. А., к. х. н. Иванова А. Г.), Отдела химических проблем энергетики (д. т. н. И. Ю. Кручинина).

Многие научные группы занимаются разработкой новых материалов для современных источников тока и накопителей энергии. В сформированной в 2015 г. Национальной технологической инициативе целью амбициозного проекта AeroNet является создание беспилотной авиации, для которой требуются компактные и надежные аккумуляторы и топливные элементы. Усилия разработчиков направлены на повышение энергоемкости (удельной энергии), рабочего напряжения, устойчивости, снижение массы и стоимости, обеспечение работы при низких (до  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температурах.

Самым важным параметром накопителей энергии является удельная энергия, отражающая количество запасенной энергии в расчете на единицу веса. В настоящее время наибольшей удельной энергией (130–250 Вт·ч/кг) обладают литий-ионные аккумуляторы. Теоретическое значение параметра — 500–600 Вт·ч/кг. Значительное увеличение удельной энергии аккумуляторов возможно только при применении новых типов электрохимических систем, например таких как литий-сера (теоретическая удельная энергия 2600 Вт·ч/кг) и литий-кислород (воздух) (5230 Вт·ч/кг). В перспективе разработка таких новых систем позволит увеличить удельную энергию аккумуляторов практически до 400–600 Вт·ч/кг. Реальный успех в создании аккумуляторов на основе новых электрохимических систем требует решения сложнейших научных и материаловедческих проблем.

Для реализации в беспилотниках режимов взлета и посадки необходимы как аккумуляторы, так и топливные элементы.

Основными конструктивными элементами низкотемпературных топливных элементов являются протонпроводящие полимерные мембранно-электролитные материалы и нанокompозитные электроды с каталитической активностью для ТПТЭ; ионообменные твердые электролиты и нанокompозитные электроды с электронно-ионной проводимостью для средне- и высокотемпературных ТОТЭ. Средне- и высокотемпературные ТОТЭ имеют ряд преимуществ, благодаря отсутствию требований к очистке топлива, способности работать с обычным углеводородным топливом. В принципиальном плане разработка ТОТЭ более проста и эффективна, чем разработка остальных ТЭ, однако высоки требования к используемым конструкционным

материалам и технологиям производства электролита и электродов. Основным направлением исследований по ТОТЭ является получение нанокompозитных материалов с высокоразвитой площадью поверхности для увеличения температурного диапазона ТОТЭ.

Основными задачами разработки композитных материалов, обеспечивающих высокую энергоемкость и большую удельную мощность источников тока и накопителей энергии при термодинамической устойчивости и саморегуляции благодаря особенностям строения, привносимым наноструктурами, является улучшение их служебных характеристик, снижение стоимости. Решение этих проблем, прежде всего, связано с поиском оптимальных катализаторов и протонпроводящих мембран.

Что касается ТПТЭ, то для повышения эффективности работы топливных элементов разрабатываются ионопроводящие мембраны с высокой протонной проводимостью ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$ ) См/см, низкой газопроницаемостью  $<10^{-2}$  мл/мин см<sup>2</sup>, температурной устойчивостью до 120 °С и требуемой механической прочностью методом золь-гель синтеза новых гибридных фосфоросиликатных материалов, модифицированных олигомерными солями четвертичного аммония (полиионены и поливилонжены) [26, 27], и новые гибридные полимерные органо-неорганические протонпроводящие нанокompозитные мембраны на основе сульфированных ароматических полимеров, что будет способствовать увеличению температурной стойкости, а включение кремнеорганической матрицы повлияет на увеличение механической прочности, однородности и повышение ионной проводимости материала.

Актуальными задачами остаются разработки каталитических слоев с уменьшенным на порядок содержанием платины в кремнеземной матрице, позволяющих увеличить удельную мощность ТЭ, сохраняя необходимую электронно-ионную электропроводность; электродных слоев без платины на основе металлооксидных композиций и соединений переходных элементов, способных проявлять высокую каталитическую активность с сохранением каталитических свойств при многократном циклировании.

По направлению разработки ТОТЭ актуальны задачи получения методами жидкофазного синтеза нанокерамических порошков на основе твердых растворов оксидов Ce, Ba, Sr, Y, Yb, Sm, Gd с разви-



той удельной площадью поверхности порядка  $120 \text{ м}^2/\text{г}$ , обеспечивающих предел прочности при изгибе получаемых керамических материалов не менее  $400 \text{ МПа}$ , удельную электропроводность на уровне  $\sigma = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ См/см}$  в широком температурном диапазоне от  $200 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ; получения нанокompозитных электродов с электронно-ионной проводимостью от  $10^{-2} - 10^{-1} \text{ См/см}$  и коэффициентом линейного термического расширения при  $20 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответствующим твердым электролитам, полученным на основе нанокерамики.

Принципиально новой областью междисциплинарного характера является создание биотопливных (микробиологических) элементов на основе метанотрофных микроорганизмов в аэробных и анаэробных условиях. По данному направлению актуальны исследования механизма генерации биотока и передачи электронов на электрод посредством бактерий и разработка новых электродных, мембранных и каталитических взаимосовместимых функциональных материалов, создание опытного образца для апробации их эффективности. Группа исследования наноматериалов для химических источников тока (к. х. н. Иванова А. Г.) Отдела химической энергетики и экологии совместно с сотрудниками Агрофизического НИИ планирует выполнение этих работ.

Электрохимические методы синтеза позволяют получать металлические наноструктурные материалы с воспроизводимыми функциональными свойствами (например, наночастицы никеля, гидроксида и оксида никеля) для применения в качестве катализаторов в химических реакциях (например, в процессах парциального окисления метана и углекислотной конверсии метана) и для создания проводящих паст, электродов суперконденсаторов [29].

Перспективными энергетическими устройствами, применяемыми в электрооборудовании, электронике, являются суперконденсаторы (СК), работающие за счет двойного электрического слоя, образующегося на границе электрод/электролит (симметричные СК) или за счет двойного электрического слоя одного электрода и аккумуляторных процессов другого электрода (асимметричные СК). Коммерчески доступные симметричные СК имеют значения удельной емкости до  $300 \text{ Ф/г}$ . Псевдоконденсаторы (ПК) или суперконденсаторы с псевдоемкостным эффектом работают за счет окислительно-восстановительных реакций, протека-

ющих на поверхности или в объеме электроактивного нанометрового покрытия электродов. Принцип действия ПК данного типа сочетает два механизма сохранения энергии, а именно электростатическое взаимодействие как в СК с двойным электрическим слоем, так и фарадеевские реакции, схожие с процессами, положенными в основу работы аккумуляторов и батарей. Данные устройства отличаются емкостью порядка 200–1500 Ф/г. Материал покрытия электродов ПК — оксиды переходных металлов, электропроводящие полимеры или композиты на их основе. Большая емкость электрохимических СК достигнута за счет максимизации эффективной площади обкладок и уменьшения эффективного расстояния между ними до нескольких нанометров.

Разработанные в лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН оксидно-полимерные электроактивные покрытия для электродов обладают нестандартным сочетанием свойств — псевдоемкостным эффектом, обеспечивающим значительно более высокую (200–400 Ф/г) удельную емкость по сравнению с СК, и удельной проводимостью (до  $10^{-1}$  См/см) за счет проводящих компонентов (электропроводящих полимеров, суперпроводящей сажи), что позволяет значительно улучшить электротехнические показатели электрохимического СК (д. х. н. Шилова О. А., к. х. н. Иванова А. Г.). Мировой рынок СК оценивался в 2015 г. в \$700 млн. Спрос на СК, согласно прогнозам, продолжит расти, достигнув значения в \$3,2 млрд. в 2020 г., среднегодовой темп роста — 20,6%.

Разработка химических источников тока различных типов, суперконденсаторов энергии получит практическое применение не только в автономных системах энергоснабжения, но и для развития инфраструктуры арктических территорий, космических и лунных систем энергообеспечения.

## Альтернативное топливо

Использование достаточно калорийных твердых бытовых отходов в качестве топлива или разработка альтернативного топлива нефтяного происхождения — заманчивая перспектива, реализация которой зависит от решения технологических проблем. Коллективом

научных сотрудников под руководством д. т. н. А. Н. Коваленко и д. т. н. Ю. Ф. Антонова при поддержке РФФИ проводились исследования физико-химических процессов получения аналогов жидкого топлива из нефтяного сырья на основе сверхвысокочастотных (СВЧ) и нанотехнологий с целью изучения технологических возможностей его получения. Были выявлены закономерности воздействия на процессы подготовки и горения диспергированного твердого топлива в жидких топливных смесях при более низких температурах, чем в обычных топочных режимах, и определены физико-химические условия повышения эффективности и безопасности энергетических технологий со снижением вредных выбросов в продуктах сгорания [31].

В результате экспериментов на пилотном энергетическом модуле исследователи установили, что обеспечение дизелей жидким топливом в локальных энергосистемах может осуществляться на базе его искусственного приготовления из твердого угля путем расщепления крупных кусков под воздействием СВЧ-излучения на микрочастицы вплоть до ультрадисперсного состояния, образующие в смеси с водой аналог жидкого угля без образования коррозионно-опасных оксидов серы,  $FeS_2$  и золаобразующих абразивных частиц и солей. Полученную угольную пудру в смеси с водой или морозоустойчивыми органическими жидкостями, например метанолом, можно использовать в качестве эффективного моторного топлива с низким уровнем выбросов оксидов азота (5–6 мм) [31].

### **Разработка новых методов исследования характеристик современных электромеханических преобразователей энергии с учетом свойств материалов их конструктивных элементов**

В продолжение фундаментальных работ академика Я. Б. Данилевича, известного исследованиями электромагнитных полей и потерь в электрических машинах, группа исследования физических процессов в электромеханических преобразователях энергии под руководством д. т. н. И. З. Богуславского и д. т. н. И. Ю. Кручининой развивает новые методы исследований рабочих характеристик машин различных типов.

Тенденции современного энергомашиностроения направлены на повышение эффективности, компактности и надежности оборудования. Традиционные методы расчета эксплуатационных характеристик электрических машин основаны на использовании многолетнего опыта разработки конструкций машин общепромышленного назначения мощностью до 10–12 МВт и скоростями вращения до 3000 об/мин.

Практика показывает, что использование этих методов для расчета эксплуатационных характеристик высокооборотных или асинхронных машин с массивным ротором дает лишь приближенные результаты и требует уточнения методик расчета ряда параметров машины с помощью поправочных коэффициентов, полученных в результате испытаний опытных машин. Эти коэффициенты, корректные только для определенного диапазона мощностей и скоростей вращения, не могут быть обобщены для широкого класса машин. Трудности в использовании традиционных для расчета схем замещения магнитной цепи и определения их параметров объясняются значительными отличиями физических процессов в машинах различных конструкций и необходимостью учета реальных свойств применяемых материалов.

Научная группа впервые в практике электромашиностроения осуществляет реализацию численного метода расчета эксплуатационных характеристик машин с массивным ротором, основанного на применении передаточной функции вида  $F_2 = F_1(B_0)$ , где  $F_1$ ,  $F_2$  — магнитодвижущие силы (МДС) первых гармоник токов соответственно ротора и статора;  $B_0$  — первая гармоника результирующего потока в зазоре (потока взаимоиנדукции).

Концепция метода изложена в [17, 32]. Метод позволяет полностью использовать опыт, накопленный электромашиностроением при создании асинхронных машин общепромышленного назначения с шихтованными магнитопроводами, и одновременно учесть указанные особенности массивного ротора, заключающиеся в ином распределении магнитных потоков взаимоиנדукции, рассеяния и вихревых токов в нем, зависящих от свойств материала массива.

Результатом 2D-моделирования являются распределения токов в массиве ротора в окружном направлении и распределения магнитной проницаемости материала по глубине массива при различных за-

данных частотах тока (скольжениях ротора), а 3D-модели позволяют учесть резкое проявление краевых эффектов на торцах массивного ротора. Численная реализация разработанного метода выполнена с помощью одного из пакетов прикладных программ (3D), предназначенных для расчета электромагнитных полей с помощью системы уравнений Максвелла, типа ANSYS, пакетов ELCUT для двумерных задач (2D) и программных средств EXCEL, MATLAB для обработки результатов моделирования. Метод имеет высокий потенциал применения, позволяет на современном вычислительном уровне исследовать характеристики машин с варьированием материалов различных элементов конструкции магнитопроводов любого типа.

## **Заключение**

В России существует прочный научный фундамент — ведущие научные школы, возглавляемые известными учеными, которые обладают огромным творческим потенциалом и нацелены на получение новых знаний и результатов. Рождение и воплощение по-настоящему новых открытий возможно при существовании непосредственной связи между коллективом лаборатории или института, ведущего фундаментальные исследования и специалистами, занимающимися внедрением этих достижений в технологии, апробацией на опытных партиях для запуска в промышленное производство. Такая масштабная и наукоемкая отрасль, как энергетика, является базисом и задает перспективу технологического обновления и дальнейшего успешного развития экономики.

## **Литература**

1. Фортов В. Е., Махутов Н. А. Машиностроение в России. Состояние и развитие. М.: ОЭММПУ РАН, 2010. 72 с.
2. Прогноз инновационно-технологического развития России на период до 2030 года / Под ред. Б. Н. Бузыка, Ю. В. Яковца, А. И. Рудского. М.: NУСК, 2008. 552 с.

3. Шевченко В. Я. Исследования в области наномира и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 36–45.

4. Данилевич Я. Б., Гусаров В. В., Кручинина И. Ю. Новые материалы — новые возможности для энергетики // Сборник научно-популярных статей — победителей конкурса РФФИ 2006 года. Вып. 10. М.: Октопус Природа, 2007. С. 468–475.

5. Януш Брониславович Данилевич. / И. Ю. Кручинина, А. В. Иванова. М.: Наука, 2008. 133 с.

6. Shevchenko V. Ya., Tereshenko G. F. Herald of the Russian Academic of Sciences // 2000. Vol. 70. № 1. P. 82–87.

7. Shevchenko V. Ya., Bal'makov M. D. Centaur nanoparticles as objects of the nanoword // Glass Phys. Chem. 2002. Vol. 28. № 6. P. 441–444.

8. Данилевич Я. Б., Коваленко А. Н., Носырев С. П. Иррегулярность энтропийных процессов в живом организме как показатель его функциональной устойчивости // Доклады академии наук. 2009. Т. 429. № 1.

9. Данилевич Я. Б., Антипов В. Н., Кручинина И. Ю., Хозиков Ю. Ф. Турбогенераторы малой мощности для децентрализованных систем энергообеспечения. СПб.: Наука, 2009. 102 с. 10. Данилевич Я. Б., Богуславский И. З., Кручинина И. Ю., Попов В. В. Современная электро-механика. Проблемы и перспективы: Аналитический обзор. СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2008. 114 с. 11. Антипов В. Н., Данилевич Я. Б. Быстроходные электрические машины для энергетики: состояние и тенденции развития // Электротехника. 2007. № 6. С. 2–5.

12. Данилевич Я. Б., Жабрeв В. А., Антипов В. Н., Кручинина И. Ю., Иванова А. В., Хозиков Ю. Ф. Перспективный турбогенератор для децентрализованной (локальной) энергетики // Известия академии наук. Энергетика. № 4. 2009. С. 89–97.

13. Kruchinina I., Antipov V., Ivanova A., Khozikiv Yu. Design considerations of high-speed permanent magnet machines for decentralized electro engineering. Evaluating approach. International IEEE Conference devoted to the 150-anniversary of Alexander S. Popov / May18–23, 2009. Saint-Petersburg, Russia. P. 156–161.

14. Danilevich Ja., Kruchinina I., Khozikov Yu., Kuznetsova V., Moskovskaja V. The investigation of material application effect on electromagnetic field and characteristics of electrical machine // ICEF'2007. Prague, Czech Republic. 13–15th of September 2007. Book of Digests. P. 370–371.

15. Кручинина И. Ю. Новые материалы для совершенствования характеристик современных электрических машин // Проблемы создания и

эксплуатации новых типов электроэнергетического оборудования. Вып. 6. СПб.: ОЭЭП РАН, 2004. С. 110–120.

16. Кручинина И. Ю., Хозиков Ю. Ф. Численные исследования напряженно-деформированного состояния массивного ротора // Проблемы создания и эксплуатации новых типов электроэнергетического оборудования. Вып. 7. СПб.: ОЭЭП РАН ИХС РАН, 2006. С. 22–32.

17. Кручинина И. Ю. Высокоиспользованные электрические машины для современной энергетики: проблемы создания и исследований: Автор. дис. ... д. т. н. СПб.: СПбГПУ. 2012. 34 с. 18 Данилевич Я. Б., Иванова А. В., Кручинина И. Ю., Хозиков Ю. Ф. Сверхбыстроходный генератор — двигатель для газовых микротурбин // Электротехника. 2004. № 5. С. 25–29.

19. Данилевич Я. Б., Антипов В. Н., Кручинина И. Ю. [и др.] Перспективные электромеханические преобразователи энергии на основе новых материалов и покрытий // Электротехника. 2010. № 9. С. 2–9.

20. Хамова Т. В., Шилова О. А., Ладилина Е. Ю., Любова Т. С., Есипова Н. Е., Пугачев К. Э., Антипов В. Н., Кручинина И. Ю. Золь-гель синтез и исследование поверхности эпоксидно-силоксановых и эпоксидно-титанатных покрытий // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5.

21. Danilevich J. B. Some Problems of the High-Speed Permanent Magnet Miniturbogenerators Development / J. B. Danilevich, I. Yu. Kruchinina, V. N. Antipov, Y. Ph. Khozikov, A. V. Ivanova // Proc. of the XVIIIth International Conference on Electrical Machines. Vilamoura, Portugal, 2008. CD-ROM. Paper ID942.

22. Современные проблемы электромеханики: аналитический обзор: Учеб. пособие / И. А. Арсентьев, И. З. Богуславский, Я. Б. Данилевич, Ф. Д. Дубинин, В. Н. Забоин, Н. В. Коровкин, И. Ю. Кручинина, В. В. Попов, О. Н. Соколова / Под ред. В. В. Попова. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 135 с. 23. Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Дроздова И. А., Кучаева С. К., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Получение и термические превращения нанокристаллов в системе  $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 4. С. 568–574.

24. Данилевич Я. Б., Антипов В. Н., Кручинина И. Ю., Мионов Б. Н. Ветростанция с контрроторной турбиной. Альтернативная энергетика и экология. № 1 (39) 2011. С. 40–42.

25. Антипов В. Н., Богуславский И. З., Ватаев А. С., Данилевич Я. Б., Дубинин Ф. Д., Забоин В. Н., Иванова И. А., Кручинина И. Ю., Попов В. В. Современная электромеханика. Проблемы и перспективы. Ч. II: Аналитический обзор / Под ред. В. В. Попова. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. 127 с.

26. Данилевич Я. Б., Жабрев В. А., Гончаров В. Д., Кручинина И. Ю., Миронов Б. Н., Цветкова И. Н., Хамова Т. В., Шилова О. А. Разработка технологии получения и хранения водорода с использованием наноструктурированных материалов для автономной интегрированной ветроэнергосистемы производства электроэнергии // Физика и химия стекла. Т. 35. № 5. 2009. С. 650–666.

27. Данилевич Я. Б., Антипов В. Н., Кручинина И. Ю., Хозиков Ю. Ф., Иванова А. В., Миронов Б. Н. Автономная интегрированная ветроэнергостановка с использованием наноструктурированных материалов для хранения и преобразования электрической энергии // Альтернативная энергетика и экология. № 4. 2009. С. 81–90.

28. Пономарева А. А., Иванова А. Г., Шилова О. А., Кручинина И. Ю. Современное состояние и перспективы изготовления и эксплуатации топливных элементов, работающих на метане (обзор) // Физика и химия стекла. Т. 42. № 1. 2016. С. 3–28.

29. Шмигель А. В., Тихонов П. А., Лапшин А. Е., Арсентьев М. Ю. Электрохимическое получение наноструктур на основе гидроксидных соединений никеля и прогнозирование его емкостных свойств // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 889–893.

30. Иванова А. Г., Загребельный О. А., Пономарева А. А., Масалович М. С., Губанова Н. Н., Шилова О. А., Кручинина И. Ю. Разработка электрохимических устройств на основе нанокompозитных материалов // Транспортные системы и технологии. Вып. 2. 2015. С. 100–109.

31. Данилевич Я. Б., Диденко А. Н., Коваленко А. Н. Дизельная мини-ТЭЦ для комплексного производства тепловой и электрической энергии на основе использования угольной пудры // Индустрия. 2005. № 1 (39).

32. Богуславский И. З. Генераторы и двигатели переменного тока: теория и методы исследования при работе в сетях с нелинейными элементами. СПб.: Изд. СПбГПУ, 2006. Т. 1. 390 с. Т. 2. 130 с.



# **Л. И. Чубраева**

## **Исследование функциональных наноматериалов для электротехники и электроэнергетики**

Применение явления сверхпроводимости и связанных с ним технологий является одним из важнейших направлений развития электроэнергетики и электротехники в ближайшие десятилетия. В настоящее время основные исследования в этих областях основаны на использовании высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Однако для успешного развития работ в этой области необходимо применение широкого спектра функциональных наноматериалов, устойчиво работающих при криогенных температурах.

### **Исследование ленточных и массивных материалов из высокотемпературных сверхпроводников на основе висмута и иттрия**

После открытия ВТСП в 1986 г. основные усилия были направлены на использование керамики на основе висмута. Вначале были получены и исследованы ВТСП-массивы, затем ленточные провода с рабочей температурой на уровне 77 К (рис. 1). Основные рабочие материалы выпускаются в виде многожильных проводов в серебряной матрице на основе висмута Bi223 (т.н. поколение 1G), многослойных структур на основе иттрия Y123 (поколение 2G) [1] и в виде объемных образцов ВТСП преимущественно на основе иттриевой керамики.

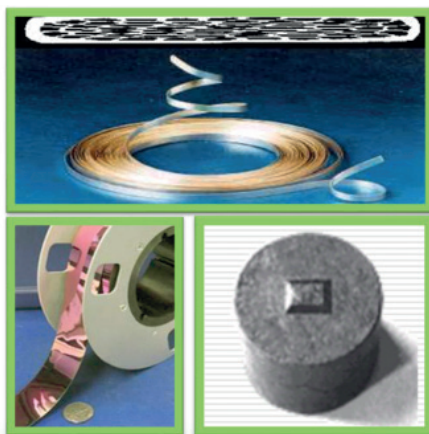


Рис. 1. Образцы ленточных проводов на основе висмутовой (вверху) и иттриевой (внизу слева) керамики и ВТСП-массива из иттриевой керамики

Исследования намагниченности ВТСП-массивных образцов выполнялись как для одиночных массивов, так и для системы возбуждения электрических машин из нескольких массивов. Если вопросы намагничивания отдельных ВТСП-образцов и контроль их состояния — это достаточно простая задача, то намагничивание в собранной электрической машине (метод *in-situ*) требует применения более сложных технологий. Необходимо создать равнополюсную систему на роторе, получить максимальную величину «вмороженного» в массивы магнитного поля, обеспечить возможность дополнительного намагничивания массивов в процессе работы, создать условия для повторного намагничивания после отепления машины с переходом массивов в резистивное состояние.

На рис. 2 показана осциллограмма процесса импульсного намагничивания ВТСП массивов. Максимальная величина «вмороженного» магнитного поля составила 1,0 Тл, в результате релаксации оно снизилось до 0,6 Тл [2].

Контроль величины захваченного магнитного поля в электрической машине, полярность массивов и исследование процессов релаксации проводились датчиками Холла, которые выводились к

измерительному прибору (рис. 3). В результате был разработан оригинальный метод намагничивания массивов ротора импульсным магнитным полем статора.

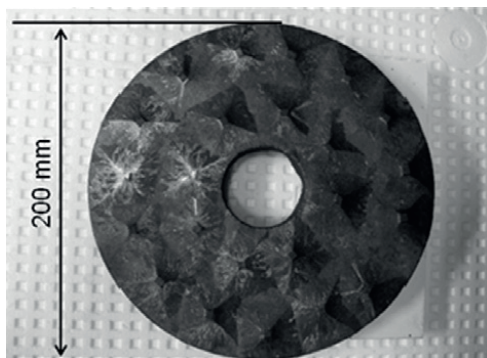


Рис. 2. Осциллограмма импульсного намагничивания объемного ВТСП



Рис. 3. Процесс захлаживания модельной синхронной машины с ВТСП-массивами на роторе жидким азотом в открытом криостате

Исследования, выполненные сотрудниками ИХС и коллективом специалистов МАИ в предшествующие годы, показали, что у машин с ВТСП-массивами существует предел по мощности на уровне 100–150 кВт [3]. Он определялся размерами изготавливавшихся в 2005–2009 гг. объемных ВТСП. Однако за последние годы произошел качественный скачок в размерах изготавливаемых массивов. Получение ВТСП-массивов диаметром 200 мм (рис. 4) позволяет говорить о возможности создания криогенных электрических машин мощностью до 1 МВт и более, что открывает перспективы более широкого их применения в общепромышленной и специальной энергетике [4].



**Рис. 4.** Образец объемного ВТСП из иттриевой керамики диаметром 200 мм

На рис. 5 и 6 представлены опытные катушки из ВТСП ленты 1-го и 2-го поколения и приведены результаты их испытаний при температуре жидкого азота (77,3 К) на постоянном и переменном токе (рис. 7 и 8). Из приведенных данных видны преимущества проводов 2-го поколения по критическим параметрам как на постоянном (1), так и на переменном (2) токах [5]. Результаты исследований были использованы при создании опытных ВТСП-устройств и при разработке проектов генераторов и двигателей различного назначения.



**Рис. 5.** Двухслойная катушка из ВТСП-ленты 1-го поколения

Создание обмоток электротехнических устройств связано с разработкой технологии электрических соединений ВТСП-ленты без



Рис. 6. Двухслойная катушка из ВТСП-ленты 2-го поколения

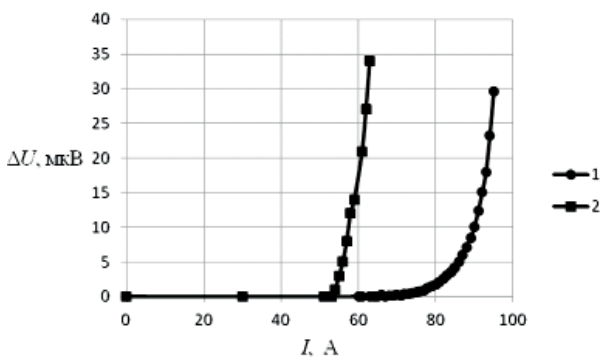


Рис. 7. Вольтамперные характеристики ВТСП-катушек на постоянном токе

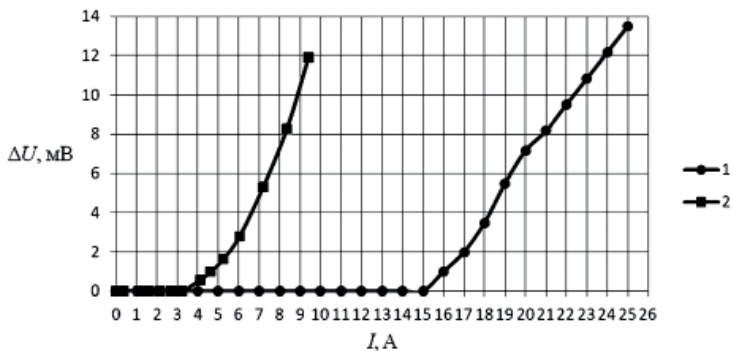


Рис. 8. Вольтамперные характеристики ВТСП-катушек при питании током 50 Гц

существенного ухудшения критических параметров. Был проведен комплекс исследований различных вариантов соединений, один из которых показан на рис. 9.



Рис. 9. Вариант исполнения электрического соединения ВТСП-ленты по матрице

Проведенные исследования показывают преимущества ВТСП-поколения 2G. Ограничения по применению ВТСП Bi-223 связаны с его высокой стоимостью, что практически исключает применение висмутовых проводов для общепромышленных устройств и в предшествующие годы могло быть оправданным только в специальной технике. Разработка ленточных проводов на основе иттриевой керамики началась в ведущих зарубежных странах несколько лет назад. Несмотря на отставание России от ведущих стран мира в этой области, в настоящее время приняты серьезные меры по организации производства отечественного сверхпроводника второго поколения (2G). Эта работа финансируется госкорпорацией «Росатом». Существует большое количество технологических процессов для производства проводов 2G [1]. В нашей стране в основном используют технологию импульсного лазерного осаждения  $YBaCuO$  (PLD). К работам привлечены такие организации, как РНЦ «Курчатовский институт», ОАО «НИИЭФА», ОАО «ВНИИНМ» и другие, поэтому можно надеяться, что проблема, получения длинномерных лент (1 км и более), будет успешно решена.

### **Исследования постоянных магнитов на основе редкоземельных металлов**

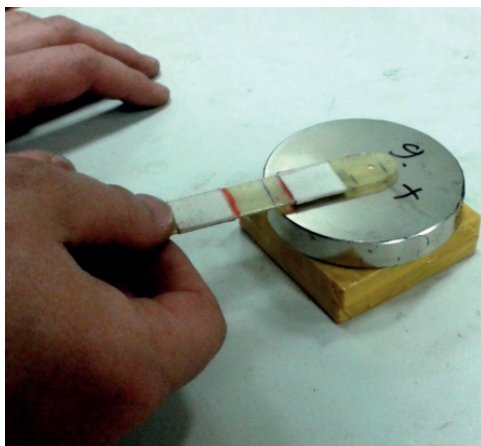
В настоящее время освоено производство постоянных магнитов разнообразной геометрии из редкоземельных металлов (рис. 10) [6, 7].

Для применения в сверхпроводниковых электрических машинах исследовались два варианта — круглые и сегментированные

магниты, а для систем магнитного подвеса — кольцеобразные и сегментированные. Из двух вариантов исследованных магнитов составов Sm–Co и Nd–Fe–B для практического использования был выбран второй. На рис. 11 показан процесс измерения магнитного поля круглых магнитов из материала системы Nd–Fe–B в защитной оболочке для индуктора сверхпроводниковой электрической машины с целью отбраковки образцов с ухудшенными магнитными характеристиками.



*Рис. 10. Разнообразие номенклатуры редкоземельных постоянных магнитов*



*Рис. 12. Измерение индукции магнитов*

Исследование поведения магнитов из неодим-железо-бора при криогенных температурах показало, что температуре на уровне 115 К наблюдается рост намагниченности на 12–13%, которая затем уменьшается до исходной величины при температуре жидкого азота. Коэрцитивная сила при этом возрастает в несколько раз. Таким образом, нежелательно их использовать при температурах ниже 120–110 К. В то же время уже установлено, что во многих типах электротехнических устройств наиболее целесообразной рабочей температурой является температура жидких неона и водорода. Одним из таких магнитных материалов является  $Dy_3Al_2$  [7]. В последние годы к нему вновь проявляется интерес, причем основное внимание уделяется двум факторам — способности сохранять магнитные свойства при низких температурах, вплоть до температуры жидкого гелия (4,2 К), и высоким магнитным характеристикам при этой температуре. Механизм намагничивания тоже считается не до конца изученным. Коэрцитивная сила при 4 К, по данным японских специалистов, составляет 20 кЭ (1600 кА/м), а  $(BH)_{max}$  равно 73 МЭ (584 кДж/м<sup>3</sup>). Такие магниты могут быть использованы в ветроэнергетических установках в сочетании с высокотемпературными сверхпроводниками, в гребных электродвигателях для флота, в различных автономных электроэнергетических установках общепромышленного и специального назначения.

## **Исследование ленточных аморфных сплавов**

Изготовление магнитных сердечников из ленточных аморфных сплавов (рис. 13) [8] позволяет упростить технологию изготовления магнитопроводов и снизить потери в криогенной зоне (по сравнению с электротехническими сталями).

Исследование сердечников из аморфных сплавов, производимых отечественной промышленностью, проводили на опытных образцах магнитопроводов при комнатной и криогенной температурах. Результаты приведены на рис. 14, 15.





Рис. 13. Ленточные аморфные сплавы, используемые для намотки магнитных сердечников

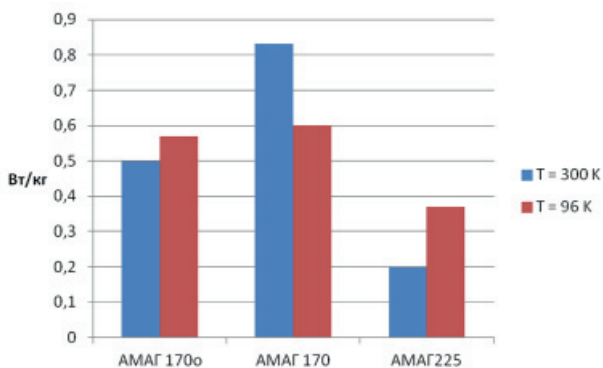


Рис. 14. Удельные потери в магнитопроводах при индукции 0,5 Т

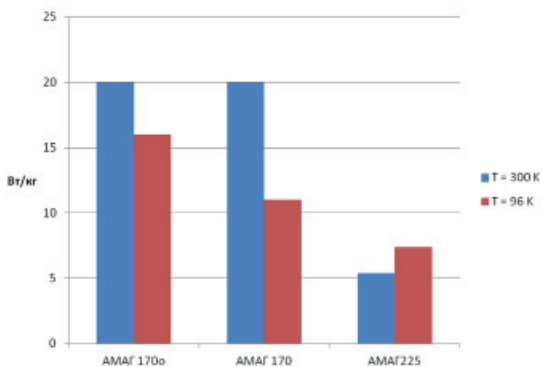


Рис. 15. Удельные потери в магнитопроводах при индукции 1 Т

Исследования показали, что при отжиге готовых сердечников в магнитном поле с целью улучшения магнитных характеристик ленты становится хрупкой, в ряде случаев начинает крошиться и прокалывать электрическую изоляцию. Этот процесс ускоряется при термоциклировании (293–77–293 К), которое является неизбежным процессом, связанным с функционированием сверхпроводниковых устройств: показано, что через 10 термоциклов образцы рассыпались. В результате было принято решение пожертвовать магнитными характеристиками, но магнитопроводы не отжигать. Хотелось бы найти компромиссное решение, поскольку применение аморфных ленточных сплавов позволяет существенно улучшить массогабаритные характеристики и снизить общие потери сверхпроводниковых устройств. Мы не проводили исследований при 20 К, но наверняка в этом случае термоциклирование ускорит разрушение ленты.

### **Создание принципиально новых теплоизоляционных материалов и покрытий**

Если на уровне температуры жидкого азота (77 К) эта проблема в какой-то степени решается как для статических, так и для вращающихся криостатов (речь идет об отказе от вакуумной изоляции), то для более низких температур решение пока не просматривается. Кроме того, нет достаточного опыта по исследованию долговечности существующих теплоизоляционных материалов при температурах жидких азота и водорода.

### **Заключение**

Результаты выполненных исследований использованы при создании автономной электроэнергетической установки мощностью 50 кВт, включающей ВТСП-генератор, двигатель, трансформатор, кабель; ВТСП ветрогенератора мощностью 50 кВт, высокомоментного ВТСП двигателя мощностью 50 кВт, а также модельной солнечной

и ветроэнергетической установки, включающей комплекс ВТСП-устройств и интеллектуальную систему управления, завершение монтажа которой планируется в 2016 г. [9].

## Литература

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. А. Гояла. Пер. с англ. М.: Изд-во ЛКИ, 2009.
2. Евсеев Е. В., Тимофеев С. С., Чубраева Л. И. Система контроля намагниченности массивов из высокотемпературных сверхпроводников в криогенной машине // Датчики и системы. 2016 (принято к публикации).
3. Ковалев Л. К. [и др.] Электрические машины и устройства на основе массивных высокотемпературных сверхпроводников. М.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2010. 396 с.
4. Werfel F. N. et al. Large scale bulks for magnetic application // Physica C. № 484. 2013. P. 6–11.
5. Турубанов М. А., Чубраева Л. И., Шишлаков В. Ф. Эффективные технологии создания магнитных систем сверхпроводниковых устройств // Известия РАН «Энергетика». № 2. 2014. С. 143–156.
6. Белов К. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения — новые магниты для техники: <http://www.valtar.ru/Magnets> 3.
7. Pan Sh. Rare-Earth Permanent Magnet Alloys High Temperature Transformation: In-situ and Syranic Observation and Its Application in Material Design. Springer. 2013.
8. <http://ferrite.com.ru>
9. Chubraeva L. I., Shyshlakov V. F., Turubanov M. A. et al. Development of a Model Wind Power Installation Comprising High-Temperature Superconductors // Energy Science and Technology. Vol. 6. № 2. 2013. ISSN: 1923–8460.

## Л. П. Ефименко

# Высокотемпературные покрытия для защиты материалов в экстремальных условиях эксплуатации

В России и за рубежом основной тенденцией в области керамических композиционных материалов является повышение их температуры службы до 2000 °С и выше. В России остро стоит необходимость создания отечественного керамического производства, способного решить проблему импортозамещения в стратегически важной отрасли промышленности.

Одним из направлений разработки высокотемпературных материалов с заданными принципиально новыми свойствами является формирование на их поверхности многофункциональных защитных покрытий. При этом каждый материал требует своего индивидуального покрытия, которое должно обеспечить его работу в конкретных условиях эксплуатации при воздействии комплекса агрессивных факторов.

Функциональное назначение покрытий многообразно: снижение скорости химического взаимодействия материала с окружающей агрессивной средой, сохранение механических свойств, придание поверхности изделия новых электрофизических свойств, управление процессом теплообмена, изменение оптических свойств поверхности и т.д.

Многообразие функциональных назначений термостойких материалов и покрытий обуславливает широкий спектр объектов исследования — стеклокерамические, стеклометаллические, металлокерамические и композиционные материалы. Покрытия, предназначенные для защиты материалов от окисления при высоких температурах, обычно содержат в своем составе оксидные фазы.

Химический синтез термостойких покрытий является совокупностью последовательных и параллельных реакций в сложных гетерогенных системах, в том числе химическое взаимодействие между компонентами в тонком слое покрытия; процессы на гетерогенных границах «покрытие–подложка», «покрытие–атмосфера» (зародышеобразование, растворение твердой фазы в расплаве, окислительно-восстановительные и обменные химические реакции, реакционная диффузия и др.).

В процессе эксплуатации стабильность рабочих свойств материала с покрытием зависит как от интенсивности взаимодействия покрытия с окружающей средой, так и от скорости диффузионных процессов на гетерогенной границе «материал–покрытие».

В литературе большинство работ по формированию термостойких покрытий носят чисто технологический характер. При этом композиционный материал «покрытие–подложка» не рассматривается как единая физико-химическая система, стремящаяся к термодинамическому равновесию. Практически отсутствуют комплексные исследования гетерогенных реакций по установлению функционально-значимых термодинамических и кинетических факторов, определяющих пути направленного синтеза новых композиционных материалов и покрытий.

Среди жаропрочных конструкционных материалов особое место занимают углеродные композиционные материалы. Это уникальные конструкционные материалы, прочностные характеристики которых сохраняются при температурах выше 2000 °С. Однако углеродные материалы требуют защиты от окисления (выгорания) при температурах выше 500 °С и их применение возможно только с использованием антиокислительных защитных покрытий.

Углеродные композиционные материалы работают в наиболее теплонагруженных зонах изделий авиакосмической и ракетной техники. Покрытия, используемые в настоящее время в России и за рубежом, не обеспечивают требуемый уровень защиты углеродных материалов в экстремальных условиях эксплуатации, в том числе в условиях гиперзвукового высокотемпературного окислительного потока при температурах 1600 °С и выше.

За рубежом разработкой высокотемпературных материалов и покрытий занимаются ведущие фирмы, университеты и научно-исследовательские институты. Работы по созданию защитных покрытий для углеродных материалов — закрытые, однако на основе отдельных публикаций и патентов в открытой печати можно утверждать, что за рубежом основным направлением исследований также являются герметизирующие стеклокерамические покрытия на основе бескислородных тугоплавких соединений кремния и бора.

В Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН накоплен большой материаловедческий опыт по разработке антиокислительных эрозионностойких покрытий для разных типов углеродных материалов, обеспечивающих их длительную работу в сложных окислительных агрессивных средах при температурах до 1500 °С и выше.

Одна из первых разработок Института — покрытие М-46 для наиболее теплонагруженных зон орбитального корабля «Буран» (носовой обтекатель фюзеляжа, кромки крыльев), в которых температура службы достигала 1650 °С и превышала возможности плиточной керамической теплозащиты [1].

В настоящее время в ИХС РАН для защиты углеродных материалов разработаны покрытия, не требующие трудоемкой технологической операции — предварительной варки тугоплавкого высококремнеземного стекла. В качестве прекурсоров используются бескислородные тугоплавкие соединения кремния и бора ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  и др.) [2–5].

Синтез покрытий проводится по шликерно-обжиговой технологии. Используются тонкодисперсные порошки тугоплавких бескислородных соединений и пленкообразующие вещества (связующие) различной физико-химической природы. Формирование покрытий — в воздушной атмосфере при температурах 900–1400 °С. После обжига толщина покрытия составляет 250–500 мкм, при этом толщина поверхностного герметизирующего окисленного слоя — порядка 50 мкм.

В процессе синтеза покрытий и последующей высокотемпературной выдержки изменение массы материала с покрытием является сложной физико-химической характеристикой — результирующей

нескольких параллельно протекающих процессов окисления исходных компонентов покрытия, углеродного материала и пленкообразующих веществ, при этом увеличение массы обусловлено образованием нелетучих оксидов (например,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ), уменьшение массы — образованием летучих оксидов (например,  $B_2O_3$ ,  $MoO_3$ ), а также выгоранием углерода ( $CO_2$ ) (рис. 1).

При синтезе покрытий последовательно и параллельно протекают следующие химические процессы: (а) окисление исходных бескислородных тугоплавких соединений с частичным улетучиванием газообразных продуктов реакции; (б) взаимодействие продуктов окисления между собой, лимитируемое скоростью диффузионного массопереноса реагентов в сложной гетерогенной системе, в том числе образование сложноегированного боросиликатного расплава с единой анионной матрицей и последующее взаимодействие между силикатным расплавом и оксидами с образованием новых кристаллических фаз.

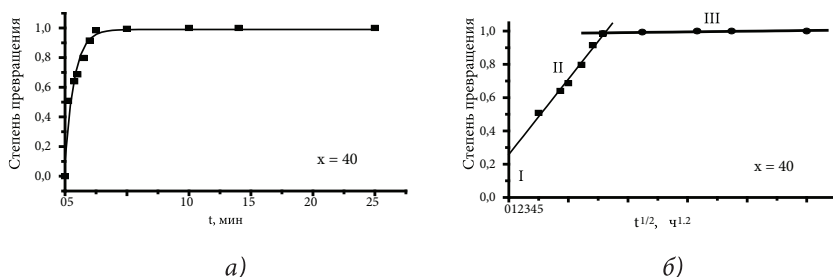


Рис. 1. Кинетические кривые изменения массы покрытий 60  $ZrB_2$ -40  $MoSi_2$ - $SiO_2$  в линейных (а) и параболических (б) координатах

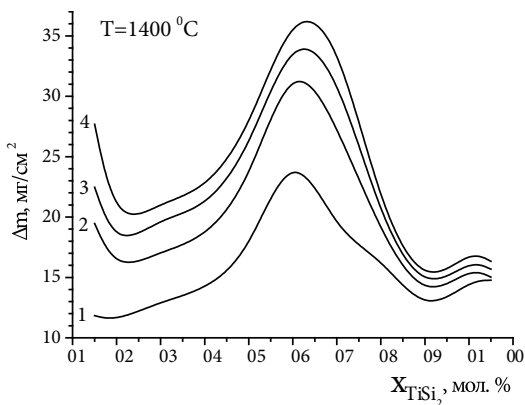
В процессе формирования защитного слоя можно выделить три кинетические стадии (рис. 1, б).

I. Окисление бескислородных тугоплавких соединений в условиях открытой пористости и интенсивного подвода кислорода. Стекло-расплав образуется локально вокруг частиц исходных компонентов. Стадия интенсивного окисления завершается после 1–3 минут термообработки.

II. Снижение скорости окисления вследствие растекания оксидного расплава и закрывания глубокой открытой пористости. Эта стадия процесса характеризуется параболической зависимостью кинетических кривых окисления и завершается примерно через 5–7 минут обжига.

III. Резкое замедление процессов окисления — реакция лимитируется скоростью диффузионного массопереноса кислорода через слой стеклорасплава к внутреннему неокисленному объему покрытия, сквозная пористость слоя отсутствует.

Защитные свойства покрытий сложным образом зависят от состава исходной композиции, которая определяет соотношение твердой и жидкой фаз в герметизирующем слое, вязкость стеклообразующего расплава, термостабильность образующихся оксидных фаз и т.д. (рис. 2).



**Рис. 2.** Увеличение массы композитов  $(100-x)ZrB_2-xTiSi_2$  в зависимости от состава в процессе термообработки при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 (1), 30 (2), 45 (3) и 60 (4) минут

На примере системы  $ZrB_2-MoSi_2$  установлено влияние пленкообразующего вещества на скорость формирования поверхностного защитного окисленного слоя. В покрытиях  $ZrB_2-MoSi_2$ , сформированных с использованием метилцеллюлозы, плотной защитной пленки не образуется, через сквозные поры кислород воздуха проникает к графиту и окисляет его — кинетические кривые характеризу-



ются уменьшением массы материала (рис. 3, а). Использование золя кремниевой кислоты позволяет повысить жаростойкость покрытий — кинетические кривые характеризуются увеличением массы материала (рис. 3, б). Нанодисперсные частицы  $\text{SiO}_2$ , распределенные пространственно равномерно в гетерогенной композиции, ускоряют образование боросиликатного расплава и его растекание в условиях высокой поверхностной энергии системы.

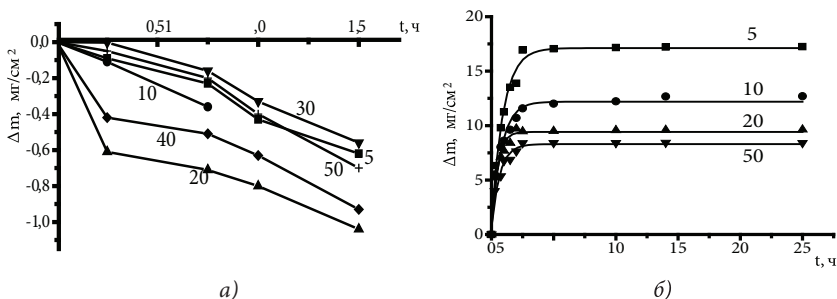


Рис. 3. Кинетические кривые изменения массы материалов с покрытиями  $(100-x)\text{ZrB}_2-x\text{MoSi}_2$  в процессе термообработки на воздухе при  $1400^\circ\text{C}$ . Пленкообразующие вещества: метилцеллюлоза (а) и золь  $\text{SiO}_2$  (б)

Показано, что использование реагентов в наноразмерном состоянии позволяет снизить температуру формирования покрытий на несколько сот градусов без ухудшения рабочих свойств. Например, при синтезе покрытий системы  $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2\text{-SiO}_2$  использованы источники кремнезема разной дисперсности: частицы кварцевого стекла размером  $\sim 70$  мкм и золи кремниевой кислоты с размером частиц  $\sim 40$  нм (рис. 4). Видно, что в случае микроразмерных частиц  $\text{SiO}_2$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$  газонепроницаемого слоя не образуется — через открытые поры идет выгорание углеродного материала. Использование наночастиц  $\text{SiO}_2$  позволяет снизить температуру синтеза покрытий примерно на  $300^\circ\text{C}$ .

Покрытия имеют сложную гетерогенную структуру: в матрице тугоплавкого сложнoleгированного стекла с содержанием  $\text{SiO}_2 > 50\text{--}70\%$  распределены частицы как исходных бескислородных тугоплавких соединений, так и оксидов, образовавшиеся в результате их окисления (рис. 5, 6).

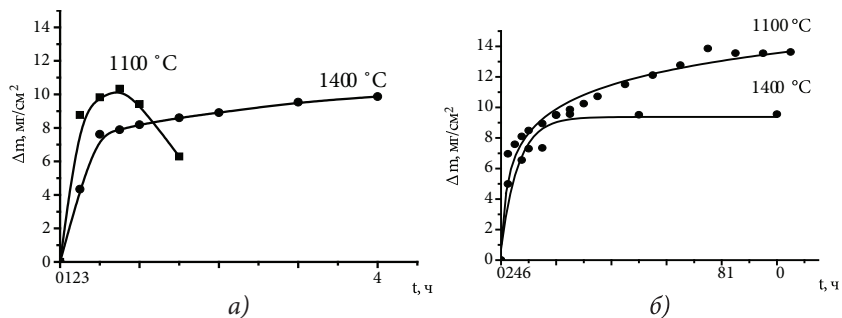


Рис. 4. Кинетические кривые изменения массы материалов с покрытием системы  $70\text{ZrB}_2-30\text{MoSi}_2-\text{SiO}_2$  при температурах  $1100$  и  $1400^\circ\text{C}$  в зависимости от источника кремнезема: кварцевое стекло (а); золь  $\text{SiO}_2$  (б)

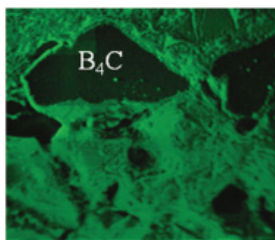


Рис. 5. Структура покрытия  $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$  после обжига на воздухе,  $1300^\circ\text{C}$ , 2 ч

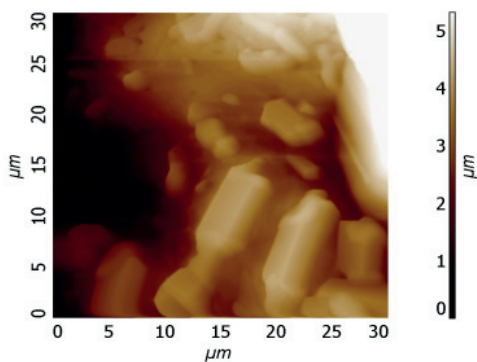


Рис. 6. Атомно-силовое изображение поверхности стеклокристаллического покрытия  $\text{ZrB}_2-\text{TiSi}_2$ . Тетрагональная огранка частиц оксидов, сглажена боросиликатной матрицей

По результатам систематических исследований установлены физико-химические факторы, определяющие скорость образования на воздухе при температурах 1000–1400 °С герметизирующего стеклокристаллического слоя, предотвращающего доступ кислорода к объему защищаемого материала (рис. 7).



Рис. 7. Логика выбора состава композиции для получения термостабильных защитных покрытий

Оптимизированы составы композиций и получены жаростойкие покрытия, обеспечивающие длительную защиту углеродных материалов от выгорания при температурах выше 1500 °С. Стекломатрица покрытия, образуемая в момент формирования, в процессе термообработки становится более тугоплавкой, что позволяет повысить температуру службы материала. Преимущество технологии — возможность формировать покрытия непосредственно в процессе входа изделия в эксплуатацию. Покрытия характеризуются высокой термостойкостью, устойчивы в различных агрессивных средах, обладают свойством самозалечивания.

Для создания отечественных технологий высокотемпературных материалов России необходимо собственное производство порошков тугоплавких соединений. До настоящего времени основным производителем практически полного ассортимента таких порошков был Донецкий «Завод химических реактивов «Донецк-Реактив», на котором в промышленных масштабах было реализовано уникальное производство тугоплавких соединений реактивной чистоты. Донецкий завод полностью уничтожен бомбардировками осенью 2014 г.

В промышленно развитых странах (Китай, Япония, США) реализованы собственные производства порошков практически всех тугоплавких соединений, однако четко обозначена тенденция на ограничение их вывоза в другие страны. Например, Япония регулирует вывоз порошков стратегического назначения, в том числе соединений гафния ( $\text{HfC}$ ,  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{HfN}$ ), государственными правилами экспортного контроля.

России необходимы отечественные научно обоснованные технологии высокотемпературных материалов и защитных покрытий, которые позволят создать элементы конструкций для наиболее теплонагруженных зон изделия, в которых температура достигает 2000 °С и выше.

Автор выражает искреннюю благодарность к. т. н. Сазоновой Марии Васильевне за передачу многолетнего опыта по физикохимии и технологии антиокислительных покрытий для защиты углеродных материалов.

## Литература

1. Сазонова М. В., Ефименко Л. П. Антиокислительные эрозионно-стойкие покрытия для наиболее теплонагруженных зон теплозащиты орбитального корабля «Буран» // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 899–904.
2. Жабрев В. А., Сазонова М. В., Ефименко Л. П., Плотникова А. С. Кинетика формирования стеклокерамических термостабильных покрытий  $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$  на графите // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 1. С. 106–115.

3. Сазонова М. В., Ефименко Л. П. Термостабильность композитов  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$  в воздушной атмосфере при температурах 1100–1400 °С // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 2 С. 285–292.

4. Ефименко Л. П., Пугачев К. Э. Исследование материалов и покрытий методом атомно-силовой микроскопии. М.: Спутник+, 2010. 52 с. 5. Ефименко Л. П., Сазонова М. В., Пугачев К. Э., Полякова И. Г. Жаростойкость композитов системы  $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2\text{-CrB}_2$  при температурах 900–1400 °С // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 2. С. 308–332.

## В. П. Толстой

# Химия углеродных материалов: успехи и перспективы

Как известно, в последние несколько десятков лет достигнуты впечатляющие успехи в развитии химии углеродных материалов и создании на их основе новых практически важных материалов с уникальными функциональными характеристиками. К таким углеродным материалам относят, прежде всего, ультрадисперсные алмазы (УДА), углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна, нанопористые углеродные материалы, фуллерены, графен и отчасти так называемые МАКСены — слоистые карбиды ряда переходных металлов.

Исторически сложилось так, что за этот период времени на первом этапе наибольшее внимание уделяли получению и различным аспектам применения, в основном УДА, и к настоящему времени можно констатировать, что не только получены фундаментальные результаты в области химии и материаловедения УДА, но и созданы эффективные технологические процессы по их получению и применению на практике в составе различных материалов.

УДА получают при детонации взрывчатых веществ или их смесей с отрицательным кислородным балансом в замкнутом объеме, в результате чего в неокислительной среде получается конденсированная углеродная фаза, так называемая алмазная шихта. В ее состав входят в зависимости от условий синтеза наноалмазы размером от 2 до 20 нм (как правило около 4 нм) и неалмазный углерод, который удаляют в результате реакции с азотной кислотой. Благодаря этому сравнительно хорошо отработанному к настоящему времени способу синтеза УДА являются сравнительно доступными материалами и их цена не превышает 100 рублей за 1 г.

Полученные в данных условиях УДА обладают высокоразвитой поверхностью (150–450 м<sup>2</sup>/г) и большой сорбционной емкостью [1]. Ввиду присутствия на поверхности алмазов большого количества функциональных групп УДА могут вступать в большое число различных химических реакций и после модифицирования являются активными сорбентами и катализаторами. Это определяет их эффективное использование, например, в процессах дегидрирования углеводов, а также в качестве электродов топливных элементов и электрохимических газовых сенсоров. Другим важным свойством, которое определяет практическое применение УДА, является их инертность, и это свойство оказалось особенно важным в ряде биологических приложений, в частности они применяются как носители для лекарственных средств или белков, различных соединений, используемых при разработке новых методик визуализации изображения и др. Проведенные исследования жизнеспособности клеток, таких как митохондриальная функция и др., свидетельствуют о применимости наноалмазов в качестве наилучшего материала для биологических целей. Эффективность адаптации наноалмазов при решении биомедицинских задач определяется возможностью функционализации их поверхности, которая обеспечивает, с одной стороны, устойчивость гидро- и органозолей, содержащих УДА, а с другой — возможность закрепления ферментов или комплексов металлов.

В нашей стране УДА используют в качестве компонентов в композиционных металл-алмазных покрытиях, в полимерных пленках и мембранах, в резинах различного состава, в антифрикционных и противоизносных присадках для различных смазок, в полировальных и шлифовальных материалах. УДА служат для изготовления магнитотвердых и магнитомягких носителей информации, конструкционных материалов на основе термопластичных сополимеров этилена, а также для получения радиационно- и износостойких резин, и, кроме того, они являются важнейшим компонентом в технологических процессах утилизации автомобильных шин. Проводятся исследования по спеканию УДА под действием высоких давлений для изготовления режущих инструментов и абразивов, по использованию в медицинских целях в качестве антиракового

препарата и компонента таких препаратов, эффективного гастроэнтерологического средства, сорбента для очистки крови и лимфы, иммобилизатора биологически активных веществ и др. [2]. Следует отметить, что в Санкт-Петербурге в СКТБ «Технолог» разработаны промышленные технологии детонационного синтеза УДА, которые позволяют производить наноалмазы (в виде порошков или суспензий) в количествах, исчисляемых тоннами.

Другими важнейшими углеродными наноматериалами, которые привлекают все возрастающее внимание специалистов начиная с последнего десятилетия прошлого века, являются УНТ. Так, если в 2000 г. согласно базе данных Scopus публиковалось около 1800 статей на эту тему, то в 2005 г. количество статей превысило уже 10 000, а в 2013 г.— 40 000. По числу публикаций в 2006 г. УНТ вышли на одно из первых мест среди наиболее исследуемых объектов. И в этом отношении они опережают другие объекты нанотехнологии, такие как нанопроволоки, квантовые точки, фуллерены и т.д. В УНТ размерные эффекты проявляются иначе, чем в большинстве наночастиц других неорганических наноматериалов, и уникальный набор свойств ставит их в ряд наиболее перспективных веществ для разработки новых конструкционных и функциональных материалов.

Наибольшая часть новых технологических процессов получения УНТ основана на разновидностях пиролитического метода с участием углеводородов в газовой фазе и катализаторов на поверхности подложки. Среди недавних значимых достижений в этой области следует отметить работы японских специалистов по созданию процесса суперроста «леса» УНТ, выстроенных преимущественно перпендикулярно подложке [3], основанного на одновременном проведении в реакторе процессов каталитического пиролиза углеводородов и стравливания небольшими добавками окислителей побочных продуктов, экранирующих частицы металла-катализатора. Такой подход позволяет достичь сравнительно высоких скоростей роста УНТ, обеспечить относительно длительную работу катализатора и получить УНТ с содержанием в них углерода до 99,98%. Кроме того, способ позволяет регулировать морфологию УНТ и в зависимости от параметров процесса синтеза получать одно-, двух- (или более) слойные УНТ.



УНТ обладают низкой плотностью, высокими удельной поверхностью, отношением площади поверхности к объему и длины к диаметру. Многие УНТ имеют рекордно высокие значения механических характеристик, а также электро- и теплопроводности, и это определяет потенциал их практического применения, например в качестве наполнителей различных, в том числе полимерных, материалов. В 2001 г. на тему получения композитов УНТ с полимерами было опубликовано 80 статей, в 2003-м — более 300, а в настоящее время уже более десяти зарубежных фирм выпускают такие нанокompозиты. Достаточно сказать, что в 2008 г. появились обзоры рынка нанокompозитов [4] и обзоры патентов на эту тему [5].

К числу нанокompозитов с участием УНТ относят также композиты на основе керамики, бетона, различных стекол, металлов и сплавов, а также биоматериалов. Содержание УНТ в них обычно не превышает нескольких массовых процентов. С другой стороны, можно выделить материалы, состоящие в основном из УНТ с небольшим (до нескольких процентов) включением связующих веществ. К их числу относятся, например, углеродные нанобумага, нановойлок, волокна из УНТ, аэрогели и т.д.

«Лес» УНТ получают несколькими способами, включая пиролиз углерод-содержащих соединений на поверхности наночастиц металла, предварительно нанесенных на блочную подложку, пиролиз с летучим катализатором, темплайтный метод с использованием мембран из анодного оксида алюминия, электрофорез УНТ из дисперсий и т.д. Было установлено, что при пиролизе механизм роста УНТ чаще всего корневой, при котором частицы катализатора остаются на подложке, а ориентирование УНТ перпендикулярно поверхности подложки связано со стерическим ограничением их роста в других направлениях соседними нанотрубками.

Потенциальные области применения «леса» УНТ многообразны и постоянно расширяются. Описаны многочисленные попытки применения «леса» УНТ в качестве материала полевых эмиттеров. Одной из перспективных областей применения «леса» считается изготовление электродов суперконденсаторов. Имея меньшую по сравнению с активированным углем удельную поверхность, «лес» показывает более высокую емкость, а

именно 180 Ф/г в случае однослойных нанотрубок, которая обусловлена легкой доступностью их поверхности для электролита. Известны также работы, посвященные получению электродов суперконденсаторов на основе композитов УНТ и наноразмерных кристаллов оксидов или гидроксидов никеля, рутения, марганца и др. Для ряда таких электродов удалось достичь рекордно большой емкости равной 2436 Ф/г [6].

Для создания мембран, носителей катализаторов, увеличения поверхности электродов суперконденсаторов, а также для ряда других целей необходимо удалять кончики УНТ и таким образом «раскрывать» образующие «лес» УНТ. Как правило, это можно сделать путем медленного окисления сухим воздухом при скорости повышения температуры в несколько градусов в минуту. Таким путем в работе [7] в результате нагрева до 500 °С с учетом появления на боковых поверхностях нанотрубок дополнительных «окон» удельную поверхность удалось повысить до 2240 м<sup>2</sup>.

«Лес» УНТ используют также для создания супергидрофобных покрытий, которые позволяют отделять капельки воды от органических жидкостей, а также высокоэффективных тепловых стоков для высокоярких светодиодов, кремниевых чипов или электронных устройств. О создании первого в мире теплового стока для полупроводникового чипа одна из японских компаний объявила еще в 2005 г.

Важной областью применения массивов УНТ типа «лес» является получение из них путем своеобразного «вытягивания» длинных тонких лент и волокон. Известен способ получения таких лент, позволяющий при изменении угла вытягивания ленты менять ее толщину. Установлено, что средняя прочность изготовленных таким способом волокон без содержания полимеров достигает 800 МПа, а при содержании 10 мас.% полистирола — 1040 МПа. Другой потенциальной областью применения «леса» УНТ является изготовление сухих адгезивов, построенных по образцу волосков на кончиках лапок ящериц-гекконов.

Кроме УНТ одними из наиболее интенсивно исследуемых, начиная со второй половины 80-х гг. углеродных материалов, являются материалы на основе фуллеренов — молекул, состоящих из 60, 70, 76, 84 и т.д. атомов углерода, которые находятся на поверхности сферы или в более общем случае сфероида. По своей химической структуре такие молеку-

лы могут рассматриваться как трехмерные аналоги ароматических соединений, и это указывает на их роль как одних из наиболее перспективных соединений в органической химии, на основе которых уже к 2000 г. было синтезировано около 3000 новых соединений [8]. Интересные результаты достигнуты в направлении синтеза полимеров на основе фуллеренов, в которых фуллерен C<sub>60</sub> служит основой полимерной цепи, а связь между молекулами осуществляется с помощью бензольных колец. Такая структура получила образное название «нить жемчуга».

Кроме органических соединений фуллеренов, интересные свойства проявляют и неорганические. Так, присоединение к C<sub>60</sub> радикалов, содержащих металлы платиновой группы, позволяет получить ферромагнитные материалы на основе фуллерена. Известно также, что более трети элементов Периодической системы могут быть помещены внутрь молекулы C<sub>60</sub> и среди них атомы лантана, никеля, натрия, калия, рубидия, цезия, атомов редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний и диспрозий.

Обсуждая возможности практического применения материалов на основе фуллеренов, следует отметить сверхпроводящие соединения фуллеренов с атомами различных металлов, тонкие пленки и растворы фуллеренов, имеющие нелинейные оптические характеристики, а также различные химические соединения и полимеры на основе фуллеренов, обладающие уникальными физико-химическими и механическими свойствами и т.д.

Следует также специально отметить новый способ синтеза ультратвердого фуллерита, который получается из фуллерена при высоких давлениях и по твердости превосходит алмаз. Как известно, натуральные алмазы имеют твердость около 150 ГПа, в то время как ультратвердый фуллерит обладает твердостью от 150 до 300 ГПа, и это ставит его на первое место в перечне самых твердых материалов. Данный способ был предложен в 2014 г. коллективом российских ученых из ТИСиНУМ в Троицке, МФТИ, МИСиС и МГУ [9]. Авторы предложили проводить синтез в присутствии катализатора — сероуглерода, благодаря чему удалось снизить давление до 8 ГПа и температуру процесса — до комнатной. Утверждается, что обнаруженные эффекты открывают возможность промышленного производства данного ультратвердого материала.

Исследования в этой области химии фуллеренов находятся на высоком уровне, и если в 2000 г. опубликовано примерно 1000 работ на эту тему, то в 2013-м — уже 1800. Однако сдерживающим фактором развития прикладных аспектов в химии фуллеренов является их цена, которая достигает 500 рублей за 1 грамм. До настоящего времени самым востребованным остается электродуговой метод синтеза, который дает возможность получать, как правило, с выходом около 10% смесь фуллеренов различного молекулярного веса, а это приводит к необходимости выполнения дорогостоящих процессов разделения их по фракциям [10].

Следующим углеродным материалом, который последние 10 лет привлекает повышенное внимание и считается в настоящее время одним из наиболее перспективных материалов нанотехнологии, является графен. Графен, как известно, это низкоразмерная наноструктура, которая состоит из сетки  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Несмотря на толщину в доли нанометра, графен обладает уникальными механическими свойствами — он более прочен и гибок, чем сталь, и это свойство открывает пути к созданию новых механических наноустройств на его основе — мембран, вибраторов, гибких сенсорных экранов и др. Другие его уникальные свойства, такие как высокая проводимость, химическая стойкость и высокая прозрачность в видимой области, определяют перспективы его применения в качестве проводящих элементов наноразмерных высокочастотных транзисторов, в солнечных батареях, электрохимических сенсорах, супер- и псевдосуперконденсаторах и т.д.

Как следует из результатов последних экспериментальных работ, приведенных, в частности, в обзоре [11], все большее внимание привлекает не только графен, но и его различные соединения, в том числе наноленты на основе графена, производные с водородом, фтором и кислородом, графен, допированный атомами азота и бора, и широкий круг нанокомпозитов на их основе. Остановимся более подробно на свойствах некоторых из этих соединений.

Так, если графен является бесщелевым проводником, то его ленты шириной от 1 до 10 нм проявляют свойство полупроводника с шириной запрещенной зоны, соответственно примерно от 5 до 0,02 эВ, и это свойство дает возможность сделать прогноз об их применении в наноэлектронике в качестве нанодиодов и нанотранзисторов, а так-

же различных элементов спинтроники. Важным эффектом является осцилляция ширины запрещенной зоны для ленты с краями типа «кресло» вдоль ее длины.

Это, в свою очередь, определяет значительный интерес к развитию технологии получения графеновых нанолент, и перспективными представляются методы разрезания листа графена на ленты, например с помощью кантилевера сканирующего туннельного микроскопа с высокой разностью потенциалов между острием микроскопа и графеном или метод «разрезания» химическим путем за счет реакций окисления одностенных углеродных трубок вдоль их длины. Относительно широкое распространение получил также метод синтеза графеновых лент путем самосборки из молекул, содержащих бензолные кольца. В частности, в работе [12] графеновые ленты с краями типа «кресло» были получены конденсацией мономеров 10,10-дибром-9,9-биантрила. Развитие технологии синтеза таких лент, однако, сдерживается отсутствием метода контроля за формой формологии краев таких лент.

Другим способом изменения ширины запрещенной зоны графена, как уже отмечалось, является получение его производных с водородом, фтором или кислородом. Например, производное с водородом — графан — имеет ширину запрещенной зоны от 3,4 эВ до 6,1 эВ и проявляет свойства диэлектрика. Было установлено, что адсорбция даже одного атома водорода на площади в 1 нм<sup>2</sup> приводит к возникновению запрещенной зоны в 1,25 эВ. Таким образом, гидрирование различных участков графена открывает новые возможности для создания на нем интегральных электронных схем, но для этого требуется еще решить ряд важных технических проблем, в том числе разработать методику получения графеновых участков нанометровой ширины и методику контроля дефектов на границах раздела.

Производные графена со фтором и кислородом проявляют свойства диэлектрика, и первое из них с учетом его химической инертности может быть рекомендовано в качестве изолятора для электронных наноразмерных приборов. Производное с кислородом, или, другими словами, графен оксид (ГО), — еще один перспективный материал, изучению которого в последнее время уделяется особое внимание. Дело в том, что его сравнительно легко можно получать

деламинацией графита, и поэтому ГО является сравнительно доступным реагентом в практике большинства лабораторий. ГО — это материал светло-коричневого цвета с соотношением концентраций С: О от 2,0 до 2,9, который проявляет свойства диэлектрика с запрещенной зоной от 1,7 до 2,4 эВ в зависимости от степени окисления. Кроме окисления графена, большое значение имеет обратный процесс — восстановление оксида графена, который открывает возможность увеличения проводимости графена и получения его в сравнительно больших количествах. Такое восстановление проводят при обработке растворами и парами известных восстановителей, таких как спирты, борогидрид натрия, гидразин и других, а также воздействием острого атомно-силового микроскопа и т.д. Полученный материал обычно называют восстановленным ГО и с ним также связаны обширные планы по возможному практическому применению.

В заключение исследований по графену следует отметить, что к настоящему времени разработаны разнообразные методы функционализации графена, синтезированы его производные с водородом, фтором и кислородом, которые проявляют свойства как полупроводников, так и диэлектриков. Очевидный интерес представляют такие наноструктуры на основе этих соединений, в которых отдельные наночастицы графена проявляют различные свойства. Имеется большое число теоретических работ, предсказывающих новые уникальные свойства таких структур, но экспериментальных работ выполнено недостаточно, чтобы применять эти эффекты на практике, по-видимому, из-за сложности контроля состава таких слоев на атомном уровне.

Более ожидаемое в настоящее время применение графена может быть в составе нанокompозитов с полимерами или неорганическими веществами, которые используются для получения новых уникальных нитей текстильных изделий, материалов суперконденсаторов, гибких дисплеев и др. Интересные результаты были получены также в результате синтеза гибридного соединения графена и УНТ в виде своеобразной «этажерки» с «колоннами» из УНТ, которое имеет высокую удельную поверхность и может быть использовано как электрод суперконденсатора.

Впечатляющие успехи были достигнуты и при получении и исследовании других 2D-материалов, в частности так называемых МАКСенов (производных МАХ-фаз) [13]. МАХ-фазы представляют большое семейство соединений с формальной стехиометрией  $M_{n+1}AX_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), где  $M$  — переходный  $d$ -металл,  $A$  —  $p$ -элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.),  $X$  — углерод или азот. Важнейшей особенностью таких фаз является их кристаллическая структура, образованная слоями (блоками) нанометрового размера и составленная из чередующихся блоков карбида (нитрида)  $d$ -металла и плоских атомных сеток  $p$ -элементов. Последние могут быть растворены путем обработки в кислотах, и за счет этого 3D-кристаллы МАКСенов распадаются на 2D-нанолитки карбидов металлов, например с номинальным составом  $Ti_3C_2$ .

В настоящее время изучен ряд свойств МАКСенов. Установлено, в частности, что их проводимость сравнима с проводимостью многослойных графенов, они могут быть интеркалированы различными щелочными металлами, в том числе литием, и это открывает возможность (с учетом результатов по прессованию таких соединений) для создания новых анодов литиевых батарей. Предложены также и другие перспективные области применения МАКСенов, в том числе в качестве материалов 2D-электроники, компонентов полимерсодержащих композитов, для создания сенсоров и т.д. Следует отметить, что к данному моменту синтезировано более 100 МАХ-фаз, на основе которых, в принципе, могут быть получены новые МАХены, от которых можно ожидать проявления нестандартных физико-химических свойств.

## Перспективы развития химии углеродных материалов в Санкт-Петербурге

Проведенный анализ развития исследований в области химии углеродных материалов позволяет однозначно утверждать, что исследования и разработки в этой области стали особым разделом общей науки о материалах и сами материалы стали промышленным товаром, основой и компонентами большого числа новых материалов и

изделий, а их производство становится отдельной отраслью промышленности.

Например, как показано в отчете [14], опубликованном в 2011 г., более 180 компаний производят УНМ (в том числе УНТ, нановолокна, наноалмазы, фуллерены, графены и производные на их основе) и более 700 компаний создают углеродные наноматериалы для применения в авиакосмической, автомобильной, энергетической, оборонной, медицинской, текстильной и других отраслях промышленности, для защиты окружающей среды. Мощности отдельных заводов по производству УНТ достигли 500 т в год, и существуют планы по ее увеличению до 2000 т. Больше всего выпускается многослойных УНТ и углеродных нановолокон. Предполагается, что в дальнейшем производство будет расти, и цены на углеродные наноматериалы будут снижаться в среднем на 12% в год.

Мировыми лидерами по объему производства являются страны Азии и среди них — Япония, которые производят УНТ в два-три раза больше, чем страны Европы и Америки. В Японии только для производства литий-ионных аккумуляторов применяют тонны УНТ.

В Санкт-Петербурге также имеется существенный научный задел в данной области. Как следует из анализа базы данных Scopus, аффилированными в городе научными лабораториями опубликовано около 500 работ в области химии фуллеренов, 150 — УНТ, 200 — графена и 100 УДА. Причем наиболее заметный вклад в химию фуллеренов внесли работы, выполненные в ИВС РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ГОИ им. С.И. Вавилова, СПбГТУ, СПбТИ(ТУ), ИПМ, ИХ СПбГУ и ЗАО ИЛИП и др., в химию УНТ — СПбГУ, ИВС, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПбГТУ и др., химию графена — СПбГУ, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПбГТУ, ИПМ РАН, ИТМО и др., химию УДА — СПбТИ(ТУ), ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ЦНИИМ и др. Проведенные в этих организациях работы могут являться хорошей базой для дальнейшего развития научных исследований в этой перспективной области. Следует отметить, что развитые технологии получения, например в СПбТИ(ТУ), УДА и ЗАО ИЛИП, фуллеренов послужили основой для организации их с производства с хорошими перспективами практического применения в России, а также с возможностью экспортного потенциала.



## Литература

1. Ефимов О.Н., Вершинин Н.Н., Тадий В.Ф., Гусев А.Л., Гольдшлегер Н.Ф. Наноалмазы и катализ // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. № 6 (50). 2007. P. 98–110.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // *Успехи химии*. № 70 (7). 2001. С. 687–706.
3. Futaba D.N., Yamada T., Kobashi K., Yumura M., Hata K. // *J. Am. Chem. Soc.* № 133 (5716). 2011.
4. *World Nanocomposites Market. Nanocomposites MCP-1526*. London, 2008.
5. Mylvaganam K., Zhang L. C. *Recent Patents Nanotechnol.* 1, 59 (2007).
6. Kima S. — J., Parka G. — J., Kimc B. C., Chungb J. — K., Wallacec G. G., Park S. — Y. // *Synthetic Metals*. 161 (2012). P. 2641–2646.
7. Hiraoka T., Izadi-Najafabadi A., Yamada T., Futaba D.N., Yasuda S., Tanaiki O., Hatori H., Yumura M., Iijima S., Hata K. // *Adv. Funct. Mater.* 20 (422). 2010.
8. Приходько А., Коньков О. Углеродные наноструктуры как пример самоорганизованной критичности // *ФТТ*. 2012. Т. 3. С. 602–603.
9. Popov M., Mordkovich V., Perfilov S., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Blank V. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of  $C_{60}$ . *Carbon*. Vol. 76, September 2014. P. 250–256.
10. Грузинская Е. А., Кескинов В. А., Кескинова М. В., Семенов К. Н., Чарыков Н. А. // *Наносистемы: Физика, Химия, Математика*. 2012. № 3 (6). С. 83–90.
11. Чернозатонский Л. А., Сорокин П. Б., Артюх А. А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // *Успехи химии*. 2014. № 83 (3). С. 251–279.
12. Cai J., Ruffieux P., Jaafar R., Bieri M., Braun T., Blankenburg S., Muoth M., Seitsonen A. P., Saleh M., Feng X., Mullen K., Fasel R. // *Nature*. London, 2010. P. 466, 470.
13. Ивановский А. Л., Еняшин А. Н. Графеноподобные нанокарбиды и нитриды переходных металлов // *Успехи химии*. 2013. № 82 (8). С. 735–746.
14. *Production and Application of Carbon Nanotubes, Carbon Nanofibers, Fullerenes, Graphene and Nanodiamonds: a Global Technology Survey and Market Analysis*. Innovative Research and Production, Inc., Stamford, 2011.

## О. А. Шилова

# Современные проблемы золь-гель химии и технологии материалов и покрытий

Дату рождения золь-гель синтеза силикатных материалов, как правило [1, 2], связывают с 1844 г., когда французский технолог Эбельмен (J.J. Ebelmen) впервые получил тетраэтоксисилан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  [3], а в 1846 г. обнаружил способность его к гидролизу [4]. Начиная со второй половины прошлого века силикатные материалы на основе тетраэтоксисилана, получаемые золь-гель методом, широко используются в различных отраслях промышленности. Еще раньше из золей начали получать силикатные покрытия, содержащие различные легирующие компоненты — допанты, которые особенно успешно стали применять для нужд оптики, электроники и энергетики. К середине XX в. достижения в прикладной области синтеза и практического использования силикатных и оксидных материалов различного назначения существенно опередили понимание физико-химических процессов, происходящих в многокомпонентных золь-гель системах. Однако уже к концу XX в. усилиями ученых всего мира, таких как Маккензи (J. D. Mackenzie), Бринкер (C. J. Brinker), Шерер (G. W. Scherer), Сакка (S. Sakka), Йолдас (B. E. Yoldas), Джеймс (P. James), Шмидт (H. Schmidt), Вилькс (G. L. Wilkes), Минами (T. Minami), Гуглиelmi (M. Guglielmi), Шуберт (U. Schubert) и многих-многих других, сократился разрыв между областью практического применения продуктов золь-гель синтеза и результатами фундаментальных исследований. Большой вклад в становление научной базы и технологии золь-гель синтеза внесли советские и российские исследователи. Развитие золь-гель технологии на основе алкоксисоединений базировалось на фундаментальных работах советских кремнийоргаников: Б. Н. Долгова, К. А. Андрианова, М. Г. Воронкова и других [5–8]. Пионер-

ские работы по созданию научных основ и применению золь-гель синтеза материалов принадлежат научным школам академиков И. В. Гребенщикова, М. Г. Воронкова, В. Я. Шевченко [8–12]. У истоков разработки основ золь-гель метода получения стекловидных и стеклокерамических покрытий, обладающих технически ценными свойствами, стояли сотрудники Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (ИХС АН СССР и ИХС РАН), в первую очередь А. И. Борисенко, его коллеги, ученики и последователи [13, 14]. В настоящее время исследования золь-гель процессов в ИХС РАН активно развиваются как в части изучения фундаментальных физико-химических основ, так и в области разработки новых технологий получения технически ценных материалов.

Новый импульс развитию золь-гель метода в конце прошлого века придало осознание, что *золь-гель процессы относятся* не только к микро-, но и к *нанотехнологиям*. Они позволяют получать композиционные микро- и нанопористые стекловидные, керамические, стеклокерамические материалы (мембраны, катализаторы, носители катализаторов, адсорбенты, волокна и др.), субмикронные и наноразмерные покрытия [1, 15]. Особое место золь-гель технология занимает в создании нового класса материалов — органо-неорганических композитов, которые стали использоваться лишь в последние три десятилетия [16, 17]. В настоящее время использование разнообразных органических веществ в золь-гель синтезе стало одним из основных путей получения и совершенствования физико-химических свойств и технических характеристик разнообразных неорганических и органо-неорганических материалов и покрытий [15, 17, 18]. Известный специалист в области золь-гель синтеза Авнир (David Avnir)<sup>1</sup> на международной конференции по золь-гель технологии «Sol-Gel 2013» в Мадриде, в своей лекции, название которой *Better chemistry through ceramics* он нарочно противопоставил известному выражению *Ceramics through chemistry*, отметил ряд особенностей органо-керамических материалов, получаемых по золь-гель технологии [19]. Прежде всего, он выделил наличие гетерогенной среды, которая, в свою очередь, влияет на реакционную активность молекул, формирующих композит. Эти особенности органо-керамических материалов опре-

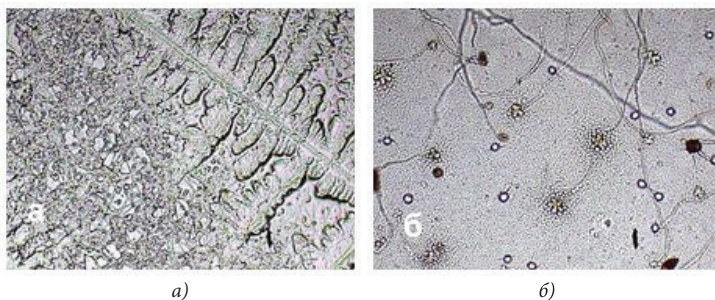
---

<sup>1</sup> Institute of Chemistry of the Hebrew University of Jerusalem, Israel.

деляются целым рядом факторов и дополнительных рычагов воздействия на процесс золь-гель синтеза:

- наличие разнообразных функциональных групп у одного органического компонента;
- стереохимические конфигурации органических молекул;
- возможность гидрофобных взаимодействий в водной среде;
- воздействие на процесс через фотохимические реакции;
- осуществление химических реакций в нанопространстве (confined environment);
- воздействие нетрадиционными для химического синтеза природными субстанциями — различные ферменты, энзимы и т.п. (т.е. здесь речь идет о *биоминерализации*, чрезвычайно популярной в последние годы);
- повышение чувствительности индикаторных реакций;
- экологически более безопасные процессы синтеза.

Интересный пример биоминерализации под воздействием микромицетов плесневых грибов обнаружили авторы [21]. Так, в эпоксидно-титанатных покрытиях через несколько дней после посева на их поверхность ряда микромицетов, видимо, вследствие жизнедеятельности этих микроорганизмов, непосредственно микромицетов вокруг наблюдалось явление кристаллизации, которое, однако, исчезало через некоторое время (рис. 1).



**Рис. 1.** Оптические изображения эпоксидно-титанатных покрытий, в которых происходит образование кристаллов под влиянием микромицетов *Paecilomyces variotii* (а) или наблюдается эффект минерализации под влиянием микромицетов *Ulocladium chartarum* (б)

Среди тенденций последнего времени можно отметить существенное *расширение области химических составов прекурсоров золь-гель синтеза* [21–24]. В получение новых прекурсоров — гелеобразующих, пленкообразующих веществ, легирующих и модифицирующих веществ — активно включились химики-органики, развивающие в том числе негидролитический золь-гель синтез соединений [25]. Современная промышленность, особенно зарубежная, предлагает разнообразные по структуре производные алкоксисоединений, органические олигомеры и полимеры-порообразователи, поверхностно-активные вещества, а в качестве органо-неорганических прекурсоров — полиалкилсилсесквиоксанные структуры  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$  ( $n = 2-14$ ) на основе  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис(триалкоксисилил)алканов [23].

Активно ведутся исследования по синтезу легирующих добавок в виде комплексных соединений, что способствует сохранению их полезных свойств, например люминесцентных [27–30]. Большую роль в золь-гель синтезе стали играть так называемые темплаты, влияющие на формирование структуры, формы и размера пор, рельефа поверхности и ряда других свойств получаемых монолитных и дисперсных материалов и покрытий (пленок) [30–36]. В качестве темплатов используются также продукты природного происхождения — белки, морепродукты и др. [37, 38].

Среди тенденций последних десятилетий можно также отметить расширение ассортимента высокодисперсных и ультрадисперсных наполнителей, вводимых в золи для придания материалам и покрытиям заданных свойств. Это относится к различным углеродным материалам — фуллеренам, углеродным нанотрубкам, детонационному наноалмазу, графену, а также к волокнам различного происхождения и к глинистым минералам [39–44]; последние могут использоваться для получения силикатных прекурсоров в золь-гель синтезе биокерамических материалов [45].

Говоря о тенденциях в золь-гель синтезе, нельзя не упомянуть о мезопористых силикатных материалах. Эти материалы в последние два десятилетия стали объектами многочисленных публикаций, с тех пор как Mobil Oil группа в 1992 г. осуществила синтез мезопористых материалов диоксида кремния (так называемых M41S-материалов).

Эти материалы отличаются упорядоченной структурой мезопор, узким распределением пор по размеру, высокой удельной поверхностью [30, 31, 35, 36]. В отличие от уже известной в то время микропористой структуры цеолитов (диаметр пор около 1,5 нм), мезопористые материалы имеют размер пор 3–5 нм. Новая концепция синтеза этих материалов заключалась в использовании супрамолекулярных агрегатов ионных ПАВ в качестве структурообразующих агентов (темплатов). Сейчас этот класс материалов значительно расширен. Изготавливаемые во всем мире по запатентованной технологии мезопористые контейнеры SB15 и MCM-41 исследуются на предмет размера и формы пор, их функционализации и заполнения различными соединениями, в том числе магнитными, биологически активными и лекарственными [46, 47], а также в качестве сорбентов [48].

В Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН разработан новый тип мезопористых носителей, которые можно использовать в том числе в качестве наноконтейнеров для лекарств. В качестве основы взят нанодисперсный порошок кремния, который в результате коллоидной обработки в кремнезоле превращают в гранулы размером ~100–300 мкм мезопористостью более 40% и удельной поверхностью более 120 м<sup>2</sup>/г (рис. 2) [49].

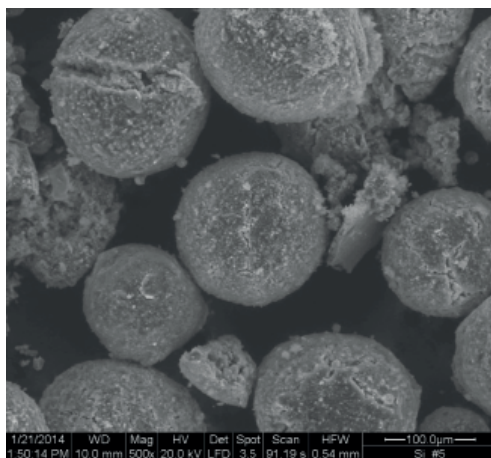


Рис. 2. СЭМ-изображение кремниевых гранул

Все большее внимание исследователей начинают привлекать структуры типа «ядро-оболочка», т.е. высокодисперсные и ультрадисперсные материалы с модифицированной поверхностью. Изменение поверхности таких материалов может существенно изменять электрические характеристики получаемых на их основе композитов, например параметры сегнетоэлектрических материалов, интенсифицировать процессы спекания керамических порошков [50–55]. Например, авторы [55] методами золь-гель технологии сформировали на поверхности порошков  $\text{BaTiO}_3$  так называемый 'skin'-слой  $\text{SiO}_2$ . Формирование этого 'skin'-слоя привело к существенному (>50%) увеличению диэлектрической проницаемости и снижению диэлектрических потерь композитов, получаемых при введении  $\text{BaTiO}_3$  в полимерную матрицу из цианэтилового эфира поливинилового спирта. Исследование функционального состава поверхности полученных образцов титаната бария с модифицированной поверхностью методом адсорбции кислотно-основных индикаторов позволяет заключить, что достигнутый эффект обусловлен образованием основных гидроксильных групп (бренстедовских центров) на поверхности титаната бария, способных к взаимодействию со слабокислыми гидроксильными группами в составе матрицы — цианэтилового эфира поливинилового спирта [55, 56]. Создание skin-слоя  $\text{SiO}_2$  на поверхности частиц  $\text{BaTiO}_3$ , т.е. промежуточного слоя между дисперсным наполнителем и полимерной матрицей, приводит к улучшению совместимости между полимерной матрицей и наполнителем. Таким образом, продемонстрирована возможность получения полимерно-неорганических композиционных материалов со значительно улучшенными диэлектрическими характеристиками за счет регулирования состава и структуры поверхности методами золь-гель технологии.

Используя золи различного состава для коллоидной обработки дисперсных материалов, можно придавать поверхности магнитные свойства или, наоборот, магнитные частицы можно модифицировать достаточно инертным слоем, например слоем кремнезема, чтобы препятствовать их агрегации. Порошки со структурой «ядро-оболочка» представляют интерес как сорбенты и для использования в медицине, как для диагностики заболеваний, так и для направленной доставки

лекарств [57–63]. В настоящее время наибольшее количество исследований посвящено изучению физико-химических, магнитных и других специальных свойств материалов со структурой «ядро-оболочка».

Помимо приема биоминерализации, о котором говорилось выше, пристальное внимание ученых уделяется биомиметике или биовдохновляемому синтезу *Bio-inspired synthesis* [64]. Например, сложное строение панциря черепахи сможет помочь разработать бронематериалы нового поколения.

Постепенно истощающиеся природные ресурсы Земли неотвратимо требуют разрабатывать новые альтернативные источники энергии. Золь-гель технология также используется для получения мембранных, каталитических, электродных и электролитных материалов для источников энергии, прежде всего низкотемпературных и высокотемпературных топливных элементов (ТЭ), а также для накопителей энергии — например, литиевых батарей и суперконденсаторов [65–71].

Инновации, связанные с применением золь-гель технологии, могут быть полезны для улучшения свойств уже имеющихся, хорошо зарекомендовавших себя мембранных материалов типа нафийон для водородно-воздушных твердополимерных топливных элементов (ВВ ТПТЭ), а также для разработки принципиально новых типов мембранных материалов. Однако температурный диапазон эффективного функционирования наиболее широко применяемых в настоящее время мембран «Nafion» ограничен 100 °С. При значении температуры около 100 °С наблюдается интенсивная адсорбция молекул СО поверхностью платины. Это снижает эффективность катализа. Заметная десорбция СО начинается с температур порядка 150 °С. Таким образом, если решить задачу повышения температуры функционирования ВВ ТПТЭ до 150–170 °С, можно добиться более эффективного использования платины как катализатора окисления водорода и тем самым снизить ее содержание в составе ТЭ [66, 67, 71].

Для того чтобы сформировать альтернативную мембрану типа нафийон фосфоросиликатную мембрану, подходящую для эксплуатации ВВ ТПТЭ в диапазоне температур 120–140 °С, можно использовать ксерогели, образовавшиеся в результате естественного старения



золей и последующего их высушивания. Ксерогели после измельчения до порошка с размерами частиц 0,02–0,1 мм при комнатной температуре и давлении 5000 кг/см<sup>2</sup> прессовали и получали электролитные мембраны толщиной ~0,2 мм [69]. Для увеличения прочности мембран использовали ~5 мас.% полимерного связующего. Используя метод импедансной спектроскопии, была охарактеризована ионная проводимость фосфоросиликатных мембран, содержащих 1,5 моль Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> на 1 моль Si(OEt)<sub>4</sub> (рис. 3).

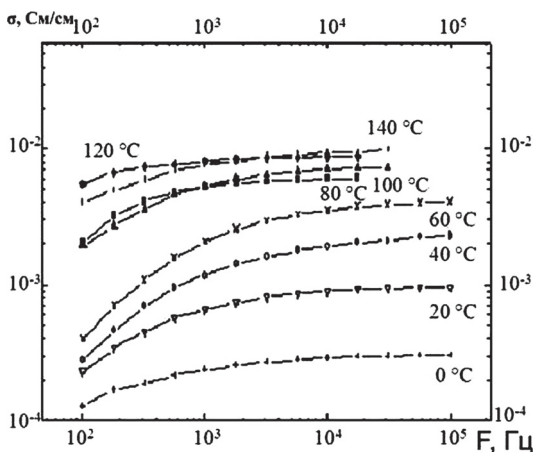


Рис. 3. Частотные зависимости протонной проводимости фосфоросиликатной мембраны при разных температурах

Для стабилизации и повышения значений протонной проводимости независимо от температуры используется прием введения органических соединений, в структуру которых входит ион четвертичного аммония. В качестве таких соединений можно применять так называемые полиионены — алкилароматические олигомерные соли четвертичного аммония. Авторами [68, 70–72] было обнаружено, что введение алкилароматических полиионенов (ПИ) в количестве  $8\text{--}10^{-4}$  моль ПИ на моль ТЭОС обеспечивает высокую и стабильную в температурном диапазоне 20–120 °C протонную проводимость силикофосфатных нанокомпозитов  $\sim 10^{-2}$  См/см. Это позволило примерно на

30% уменьшить оптимальное количество ортофосфорной кислоты в золе (с 1,5 до 1,0 моля  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на 1 М  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) [66, 68, 71, 72,].

Было установлено, что оптимальными для увеличения и стабилизации протонной проводимости получаемых силикофосфатных нанокompозитов являются полиионены, содержащие два атома азота в бензольном кольце [66, 71]. Таким образом, увеличение количества четвертичных атомов азота обеспечивает дополнительные положительно заряженные узлы в структурной сетке мембранного материала.

Можно описать механизм, позволяющий объяснить положительное влияние алкилароматических олигомерных солей четвертичного аммония (в том числе полиионенов) на повышение и стабилизацию протонной проводимости силикофосфатных гибридных нанокompозитов, полученных золь-гель методом. Полиионены относятся к катионоактивным веществам, которые ионизируются в водном растворе с образованием положительно заряженных органических ионов. Полиионены содержат гидрофильные полярные четвертичные аммониевые группы и гидрофобные углеродные радикалы. При высоких концентрациях этих олигомеров между полярными амидными группами и силанольными кислородными атомами в растущей силикатной сетке возможно взаимодействие, которое также зависит от других противоионов, находящихся в золь-гель системе [66, 68]. Можно предположить, что при повышенном содержании ортофосфорной кислоты катион азота аналогично взаимодействует с кислородным атомом ортофосфорной кислоты. Так как константа ортофосфорной кислоты достаточно велика ( $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$ ), можно сделать вывод, что имеющиеся анионы (в основном) будут присутствовать в золе, притягиваясь к  $\text{N}^+$ , и служить по отношению к полиионенам противоионами, располагаясь вдоль полимера, облегчая тем самым эстафетный механизм движения протона.

Авторами [66, 72–75] были получены новые фундаментальные данные о фрактальной структуре фосфоросиликатных материалов, были найдены корреляционные связи между условиями золь-гель синтеза, фрактальной структурой и протонной проводимостью мембранных фосфоросиликатных материалов.

Фосфоросиликатные золи были использованы для улучшения эксплуатационных характеристик мембранно-электродного блока

ТЭ, разработанного на основе пористого кремния [76]. Проблема заключалась в том, что протонопроводящая жидкая композиция типа Nafion не могла проникнуть в поры пористого кремния и обеспечить хороший контакт между катализатором и мембраной. После пропитки золев протонопроводящий слой свободно достигал поверхности пор, формируя тонкий слой, не закупоривая саму пору (рис. 4). Это позволило существенно улучшить анодные и особенно катодные характеристики (рис. 5) [76].

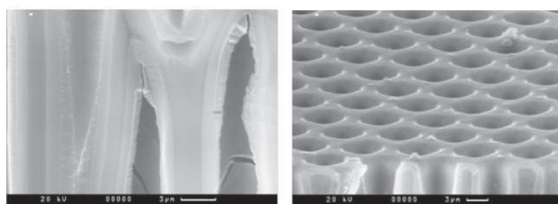


Рис. 4. SEM-изображение скола макропористого кремния, пропитанного силикофосфатным золев

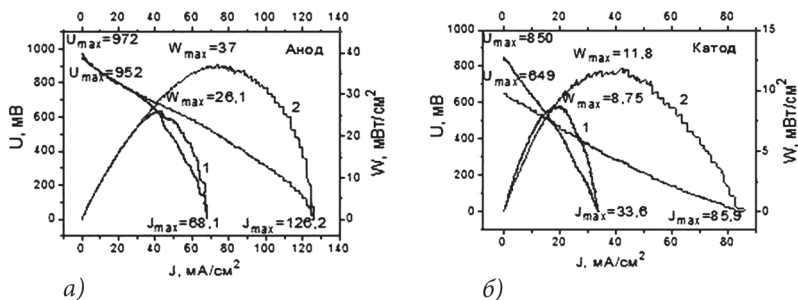


Рис. 5. Нагрузочные кривые для электродов: анода (а) и катода (б), — на основе макропористого кремния с каталитическим слоем: непропитанным — 1 и пропитанным золь-гель силикофосфатным золев — 2

Появившиеся в прошлом веке новые методы рентгеновского и нейтронного рассеяния, методы микроскопии, в том числе высокого разрешения, спектральные и другие методы исследований существенно расширили возможности исследователей по изучению структуры и состава золь-гель систем на протяжении всего времени их суще-

ствования от истинного раствора и золя до геля и готового материала или покрытия. В настоящее время для анализа свойств материалов успешно привлекаются подходы, принятые в коллоидной химии [77–79], фрактальные представления [1, 72–75, 78–81], используется моделирование [1, 78, 79]. Большое число современных исследований в области химии и технологии золь-гель синтеза связано с выявлением корреляционных связей «состав зольей — условия синтеза — структура — свойства».

Таким образом, современные направления исследований в золь-гель технологии чрезвычайно разнообразны. Ниже будут рассмотрены конкретные направления, связанные, прежде всего, с золь-гель синтезом покрытий (или пленок).

В последние годы, начиная с 90-х гг. прошлого века и до настоящего времени, в области золь-гель технологии получения покрытий в России и за рубежом наиболее востребованы функциональные покрытия для оптоэлектроники, фотоники, лазерной и нелинейной оптики, в частности обладающие люминесцентными и сегнетоэлектрическими свойствами.

Что касается золь-гель синтеза люминесцентных покрытий (пленок), фундаментальные исследования здесь направлены прежде всего на синтез прекурсоров люминофоров, на выявление технологических факторов, влияющих на интенсивность люминесценции в той или другой области, а также на получение пленок, пригодных для использования в технологических процессах изготовления приборов [82–85]. В последнее время химическое вещество люминофор «обрамляют» лигандами, которые препятствуют ухудшению показателей свечения, т.е. синтезируют некоторое комплексное соединение, в котором обеспечивается неизменность свойств люминофора [24–27]. Проявляют исследователи интерес к мезопористым пленкам, поскольку пористость влияет и на оптические свойства, и на возможность введения в поры различных модификаторов [82, 83, 85]. Мезопористые пленки представляют интерес и для микроэлектроники. Например, они применяются в полупроводниковой технологии в качестве low-k диэлектриков [86, 87].

Не ослабевает интерес к тонким пленкам на основе оксида цинка, которые можно использовать непосредственно как функциональные

покрытия или как источники диффузии цинка в полупроводниковые материалы  $A_3B_5$ . Исследования по получению тонких пленок оксида цинка направлены прежде всего на оптимизацию технологических процессов и, как правило, носят прикладной характер [88, 89].

По-прежнему перспективны сегнетоэлектрические покрытия (пленки), полученные золь-гель методом [90–95].

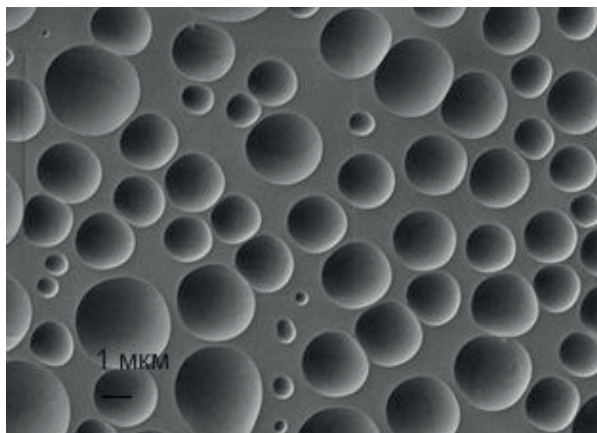
Золь-гель синтез используют для получения защитных покрытий на различные поверхности. В этом случае необходимо остановиться на новом классе материалов, о котором упоминалось выше, — органо-неорганических композитах [1, 11, 15–17, 19, 34, 40, 73]. Органо-неорганические материалы, получаемые по золь-гель технологии, состоят на наноуровне, как минимум, из двух фаз. При этом можно варьировать количеством как одной, так и другой фаз, их структурами, получая композиты по типу керамеров, ормосилов, а также со структурой взаимопроникающих или полувзаимопроникающих сеток. За счет наличия органической и неорганической составляющих появляется возможность улучшать различные свойства получаемых материалов, например придавая им температуроустойчивость или эластичность и гибкость

Органо-неорганические покрытия, получаемые по золь-гель технологии, как правило, используют для защиты от коррозии, статического электричества, достаточно высокой температуры (обычно до 300–500 °С) и повышенного радиационного фона. Для этих целей успешно используются тонкослойные покрытия (~6–50 мкм), которые наносят из золь-гель композиций, получаемых смешиванием золь с высокодисперсными наполнителями (порошками оксидов металлов, минералами и др.) [14, 40, 73, 78, 79, 96–100].

Можно выделить эпоксидно-силоксановые (или эпоксидно-силикатные) покрытия, широко используемые для антикоррозионной защиты металлов и сплавов [101–104]. При этом фундаментальными проблемами являются вопросы строения гибридов на разных масштабных уровнях, установления взаимозависимостей «состав — условия синтеза — структура — свойства» [102–106].

Покрытия, получаемые золь-гель методом, могут выполнять функции биоактивных, биостойких покрытий [39, 40, 107, 108]. В ИХС

РАН разработаны органо-неорганические золь-гель композиции, из которых формируются двухфазные эпоксидно-силоксановые покрытия, защищающие поверхность камня от биодеструкции. Эти покрытия можно наносить на каменные поверхности без дополнительной термообработки. При этом они не ухудшают поверхность камня, например мрамора (рис. 6).



**Рис. 6.** СЭМ-изображение двухфазной структуры эпоксидно-силоксанового покрытия, являющегося матрицей для введения «мягких» биоцидов, защищающих поверхность камня от развития плесени

Биостойкость таким покрытиям придают биоцидные добавки, вводимые в золь-гель композиции. Тенденцией настоящего времени является использование в качестве добавок вместо жестких биоцидов так называемых мягких биоцидов [39, 40, 109–113]. В качестве мягких биоцидов могут использоваться различные фотосенсибилизирующие вещества как природного, так и синтетического происхождения, различные кристаллические модификации диоксида титана, прежде всего анатаз, а также наномалмаз детонационного происхождения, которые оказывают наименьшую нагрузку на окружающую среду, но ингибируют развитие плесневых грибов [113, 114].

Отказ от жестких биоцидов чрезвычайно актуален и при разработке антиобрастательных покрытий для плавсредств [101, 102, 115].

А. И. Раилкиным [116] предложен новый подход использования в качестве наполнителей красок и биоцидных добавок: химические соединения — антагонисты кальция, органические кислоты и их соли, ряд соединений переходных металлов, препятствующие прикреплению обрастателей, но не вызывающие их гибели, — вводятся с помощью приемов золь-гель технологии [117, 118].

Несмотря на разработку новых типов покрытий — достаточно дорогостоящих кремнийорганических, фторсодержащих, — по-прежнему востребованы сравнительно дешевые покрытия, изготавливаемые по традиционной лакокрасочной технологии на основе виниловых сополимеров и эпоксидных смол. До последнего времени для противодействия биообрастанию в краски вносились высокотоксичные соединения меди и олова, которые способны накапливаться в морской воде, в донных осадках, переноситься по цепям питания, вызывать необратимые патологические изменения в морских организмах, снижать устойчивость и жизнеспособность целых сообществ.

В настоящее время ужесточились требования к экологичности используемых материалов. Начиная с 2008 г. обязательным требованием к покрытиям является их низкая токсичность.

Биологическое обрастание можно рассматривать как особый случай колонизации твердой поверхности в водной среде. Колонизационные процессы в совокупности образуют следующий колонизационный цикл: выход расселительных форм в планктон → транспорт течением → оседание → адгезия → временное прикрепление → постоянное прикрепление → развитие → рост → размножение.

На основе развития представлений о колонизационных процессах и циклах сформулирована концепция противoadгезионной защиты от морского обрастания [116]. Согласно этой концепции, ключевыми процессами для подавления обрастания являются адгезия и временное прикрепление. Путем их блокирования, в частности с использованием небioцидных средств, возможно создание противoadгезионной экологически безопасной защиты.

Таким образом, альтернативным решением проблемы является введение в краски противoadгезионных нетоксичных (или низкотоксичных) соединений, не отравляющих обрастателей (и других обитателей

моря), а лишь препятствующих их прикреплению к защищаемой поверхности. Ранее проведенные исследования показали, что соединения ряда переходных металлов в нетоксичных концентрациях подавляют прикрепление обрастателей [116]. Не до конца решенной остается проблема закрепления и дозированного высвобождения биологически активных компонентов в лакокрасочной матрице и обеспечения долговременности их действия. Для ее решения нами предложено использовать методы и подходы, принятые в золь-гель технологии [117, 118]. Установлено, что использование в качестве наполнителя оксидов ряда переходных металлов (кобальта, железа, лантана) и введение кремнезоля, легированного соединениями этих переходных металлов в нетоксичных концентрациях, в лакокрасочную органическую композицию с целью формирования в ней альтернативной неорганической сетки, оказалось весьма эффективным и на 50–60% замедлило морское биообрастание. Таким образом, использование соединений переходных металлов, особенно лантана и кобальта, вкупе с приемами золь-гель технологии оказало положительный эффект на противодействие морскому обрастанию и перспективно при изготовлении лакокрасочных противообрастательных покрытий для защиты корпусов кораблей и судов, позиционных стационарных гидроакустических и гидрофизических средств и другой морской подводной техники [118].

Говоря о защитных покрытиях, нельзя не остановиться на так называемых самозалечивающихся покрытиях. Их можно получать в том числе золь-гель методом [119]. Для структуры самозалечивающихся покрытий характерно наличие отдельных изолированных или взаимопроникающих фаз, которые пронизывают всю структуру покрытия и содержат вещества (иономеры, катионы металлов, полимеризующиеся вещества), обладающие особой архитектурой молекул либо набором функциональных групп, которые либо замедляют коррозию, либо способствуют «залечиванию» дефектов, образовавшихся в покрытиях.

Повышенное внимание исследователей в последние годы получают покрытия, обладающие как супергидрофобными, так и супергидрофильными свойствами [120–127]. Супергидрофобные покрытия, как и супергидрофильные, получают различными способами, в том числе и по золь-гель технологии (рис. 7) [124–127].





*Рис. 7. Капля воды на поверхности супергидрофобного покрытия (угол смачивания равен  $163^\circ$ ), полученного из золь-гель композиции с использованием гидрофобизированного аэросила и добавки фторалкоксисилана*

Супергидрофобные свойства формируют за счет придания поверхности особого нанорельефа [103, 120, 121]. Однако проблема улучшения адгезии таких покрытий и сохранения супергидрофобности при дождевании пока решена не в полной мере.

Супергидрофильные свойства появляются у покрытий на основе диоксида титана после их облучения ультрафиолетом [125–127]. Такие покрытия перспективны для применения в качестве самоочищающихся.

В настоящее время, как это следует из рекламных материалов ряда фирм, в лакокрасочные композиции успешно вводят золь-гель композиции, улучшая их эксплуатационные характеристики. Кроме этого, как супергидрофобные, так и супергидрофильные — самоочищающиеся покрытия могут быть весьма перспективны для предотвращения морского обрастания плавсредств. Гипотетические предположения на эту тему имеются в научной литературе [115].

В качестве заключения можно выделить некоторые наиболее перспективные направления развития в области химии и технологии покрытий, получаемых по золь-гель технологии.

1. Химия и технология функциональных тонких стекловидных оксидных и органо-неорганических покрытий (пленок) для электронной техники и оптики:

- химия и технология прекурсоров пленкообразования — алкил-, фенил- и других производных алкоксисоединений различной архитектуры; расширение ряда алкоксидов металлов, синтез комплексных легирующих соединений, обладающих специальными свойствами — люминесцентными, биоцидными и др.;

- темплатный синтез мезопористых пленок;
- изучение иерархической структуры тонких пленок на разных масштабных уровнях (микро-, мезо-, макро-);
- широкое освоение новых методов нанесения тонких пленок, помимо традиционных методов центрифугирования, окунания и распыления, это методы струйной печати, ультразвукового распыления и др.

## 2. Химия и технология защитных покрытий:

- синтез и исследование супергидрофобных и супергидрофильных самоочищающихся покрытий, улучшение их адгезионных и механических свойств, повышение долговечности службы;
- химия и технология функционализации поверхности подложек;
- синтез и исследование влияния кремнийорганических и фторсодержащих олигомерных прекурсоров;
- исследование влияния супергидрофобности и супергидрофильности на биостойкость покрытий — на их антифунгицидные и антиобратательные свойства;
- использование природных веществ и синтез их аналогов в качестве биоцидных и антиобратательных добавок «мягкого» действия, оказывающих наименьшую нагрузку на окружающую среду;
- золь-гель синтез самозалечивающихся покрытий;
- электрофоретическое нанесение покрытий, совершенствование этого метода.

## 3. Синтез тонкослойных и мембранных материалов для альтернативной энергетики:

- синтез и исследование эффективных каталитических покрытий (пленок), не содержащих соединений платины или с минимальным ее содержанием для низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов;
- синтез органо-неорганических протонопроводящих мембранных материалов, эффективно работающих при температуре ~150–200 °С.
- использование современного оборудования для нанесения, формования и термообработки покрытий или порошков (например, гидротермальный синтез с микроволновым воздействием и т.п.).

## **Научно-технический потенциал Санкт-Петербурга с точки зрения тенденций и перспектив развития фундаментальных исследований**

Очевидной тенденцией современных научных исследований является междисциплинарность. Именно междисциплинарные исследования и взаимодействие физиков, химиков, биологов, медиков и других специалистов обеспечивают возможность получать революционные результаты. В связи с этим и публикации, особенно имеющие технологическую направленность, часто имеют десяток авторов, причем нередко работающих в разных организациях.

Другой отличительной чертой нашего времени является необходимость наличия современного оборудования и сотрудников, способных на нем работать. До настоящего времени в Санкт-Петербурге сохранился высокий научный потенциал, в первую очередь в лице сотрудников академических институтов и университетов. Основу, ядро, пока составляет старшее поколение. Постепенно набирает силу поколение тридцатилетних, которое будет определять научную политику, видимо, уже через 5–10 лет. Студенты химических вузов, которых не очень много в Петербурге, идут в науку не слишком охотно, в значительной степени потому, что уровень зарплат остается чрезвычайно низким. Поскольку нет конкурса, то в науку не всегда попадают лучшие студенты, поэтому вопросы преемственности являются актуальными. Слабым местом у многих студентов, да и сотрудников, остается недостаточное знание английского, без которого невозможно полноценно знакомиться с современной научной литературой. Компьютерная грамотность у выпускников вузов, как правило, достаточно хорошая.

Следует также отметить, что тенденцией настоящего времени стало широкое использование электронных источников информации. Это экономит много времени. К сожалению, большинство полнотекстовых статей находятся в платных базах данных, на которые необходима подписка и которая есть не во всех научных учреждениях. В то же время использование электронных баз, как правило англоязычных, привело к тому, что молодое поколение исследователей плохо знает работы отечественных ученых, даже наших классиков, например химиков крем-

нийоргаников, внесших значительный вклад в развитие золь-гель технологии.

Необходимость постоянного поиска финансирования, прежде всего в виде написания большого количества заявок на гранты, отнимает чрезвычайно много времени. Это обстоятельство и необходимость выполнения часто запредельного количества индикаторных показателей — количества статей, патентов и т.п., в случае получения финансирования отнимает много времени от экспериментальной части работы.

К сожалению, производственники (электронная промышленность, судостроение и некоторые другие), которые есть в городе, не готовы брать на себя расходы на научно-исследовательские работы. С другой стороны, ученые академических институтов и университетов в основной своей массе не могут самостоятельно довести разработки до внедрения не только в серийное, но даже в опытное производство. В ряде научных учреждений организованы малые предприятия, однако только малое число из них доводят свои разработки до внедрения.

Следует отметить отсутствие многих реактивов отечественного производства, при этом многие из них предлагаются оптом или в очень больших расфасовках, что неприемлемо для лабораторных исследований, а на заказ и ожидание импортного реактива уходят от 3 до 6 месяцев.

В то же время нельзя не отметить, что несмотря ни на что, все-таки институты и университеты оснащаются современным оборудованием, посудой, оснасткой, без которых немислим современный уровень исследований, омолаживаются и обучаются коллективы. Появилось много центров коллективного пользования и ресурсных центров. Взаимодействие ученых различных организаций идет, прежде всего, в рамках различных проектов. Однако потребность в современном исследовательском оборудовании и молодых квалифицированных, способных к научным исследованиям кадрах по-прежнему высока.

## Литература

1. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. San-Diego: Academic Press, Inc., 1990, 908 p.

2. Воронков М.Г., Шилова О.А. История развития химии и технологии золь-гель синтеза силикатных гибридных материалов // Наука и техника: вопросы истории и теории. Тезисы XXX Международной конференции Санкт-Петербургского отделения национального комитета по истории и философии науки и техники РАН (23–27 ноября 2009 г.) Вып. XXV. СПб.: СПбФ ИИЕТ РАН, 2009. С. 25–31.

3. Ebelmen. Sur les éthers siliciques // Journ. de Pharm. 1844. VI. 262–264.

4. Ebelmen. Ueber die Kieselsäureäther // Annalen der Chemie und Pharmacie. 1844. V. LI. S. 324–348.

5. Андрианов К.А. Кремнеорганические соединения. М.: Госхимиздат. 1955. 520 с.

6. Долгов Б.Н. Химия кремнеорганических соединений. Л.: Госхимтехиздат (ОНТИ). 1933. 206 с.

7. Воронков М.Г. Химия кремнийорганических соединений в работах русских и советских ученых. Л.: Изд-во ЛГУ им. А.А. Жданова. 1952. 103 с.

8. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976. 413 с.

9. Гребенщиков И.В., Власов А.Г., Непорент Б.С., Суйковская Н.В. Просветление оптики. М.: Госхимиздат, 1946. 211 с.

10. Хрусталева С.С., Воронков М.Г., Долгов Б.Н. Повышение водостойкости природного гипсового камня // ЖПХ. 1955. Т. 28. № 9. С. 916–921.

11. Шевченко В.Я. Строение наночастиц // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов / Под ред. В.А. Михлина. Т. 2. М.: ГНЦ РФ НИФХН им. Л.Я. Карпова, 2002. С. 185–207.

12. Шевченко В.Я. Институт химии силикатов РАН. Исследования в области наномира и нанотехнологий // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 36–47.

13. Борисенко А.И., Новиков В.В., Прихидько Н.Е., Митникова И.М., Чепик Л.Ф. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике. Л.: Наука, 1972, 114 с.

14. Борисенко А.И., Николаева Л.В. Тонкие стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л.: Наука, 1970. 70 с.

15. Sakka S. Sol-Gel Technology as reflected in «Journal of Sol-Gel Science and Technology» // Sol-Gel Sci. Tech. 2003. Vol. 26. № 1–3. P. 29–33.

16. Schmidt H. New type of the non-crystalline solids between inorganic and organic materials // J. Non-Crystall. Solids. Vol. 73. 1985. P. 681–691.

17. Mackenzie J.D. Sol-Gel researches — achievements since 1981 and prospects for the future // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2003. Vol. 26. № 1–3. P. 23–27.

18. Ferreira R. A., Correia S. F. H., Lima P. P., Carlos L. D., Andre P. S. Organic-inorganic hybrid materials towards advanced photonic devices // XII Int. Sol-Gel Conf. Book of Abstracts. Madrid. 2013. P. 6.

19. Avnir D. Better chemistry through ceramics // XII Int. Sol-Gel Conf. Book of Abstracts. Madrid. 2013. P. 20.

20. Шилова О. А., Хамова Т. В., Глебова И. Б., Власов Д. Ю., Зеленская М. С., Рябушева Ю. В., Франк-Каменецкая О. В., Марутин А. М., Копица Г. П., Иванов В. К., Баранчиков А. В., Синельников А. А. Особенности структуры и ангифунгицидные свойства эпоксидно-силоксановых и эпоксидно-титанатных покрытий, модифицированных добавками веществ разной природы // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства. Тезисы докладов Международного симпозиума ISCHEM 2015. СПб.: ИХС РАН, 2015. С. 70–71.

21. Finn M. G., Fokin V. Click chemistry: function follows form // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. P. 1231–1232.

22. Cattoen Vavier. Click approach in sol-gel chemistry // XII Int. Sol-Gel Conf. Book of Abstracts. Madrid. 2013. P. 7.

23. Voronkov M. G., Vlasova N. N., Pozhidaev Yu. N. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents // J. Appl. Organometal. Chem. 2000. Vol. 14. P. 287–303.

24. Shchipunov A.. Entrapment of Biopolymers into Sol-Gel-derived Silica Nanocomposites // Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials / Edited by E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga, Y. M. Lvov. 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. P. 3–102.

25. Химич Н. Н., Вензель Б. И., Коптелова Л. А. Получение монолитного кремниевого геля в безводной среде // ДАН. 2002. Т. 385. № 6. С. 790–792.

26. Семенов В. В., Черепенникова Н. Ф., Меленкова Н. В., Домрачев Г. А., Бушук Б. А., Бушук С. Б., Кальвинковская Ю. А. Прозрачные люминесцирующие золь-гель пленки, содержащие катионы европия(III) и тербия(III) // Доклады АН. 2007. Т. 412. № 1. С. 69–72.

27. Семенов В. В., Золотарева Н. В., Петров Б. И., Ефимова Ю. А., Домрачев Г. А. Синтез нового хелатирующего лиганда из пентан-2,4-диона и 3-аминопропилтрис-(триметилсилокси)силана. Получение на его основе иминенолятных комплексов европия(III) и эрбия(III) // Координационная химия. 2008. Т. 34. № 10. С. 791–796.

28. Семенов В. В., Золотарева Н. В., Домрачев Г. А. 3-Трифторацетамидобензоилтрифтор-ацетон и комплексы европия на его основе // Доклады АН. 2011. Т. 439. № 3. С. 351–354; Золотарева Н. В., Семенов В. В. β-Дикетоны и их производные в золь-гель процессах // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 10. С. 964–987.

29. Химич Н. Н., Семов М. П., Чепик Л. Ф. Наноккомпозиты в системе органический комплекс Ru-SiO<sub>2</sub> новый класс металлополимерных комплексов // ДАН. 2004. Т. 394. № 5. С. 636–638.

30. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. 1992. Vol. 359. № 6397. P. 710–712.

31. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. — W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // J. Amer. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. № 27. P. 10834–10843.

32. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 810–813.

33. Shchipunov Yu. A., Kojima A., Imae T. Polysaccharides as a template for silicate generated by sol-gel processes // Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005) 574–580.

34. Мошников В. А., Шилова О. А. Золь-гель технология наноструктурированных материалов // Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. Монография. М.: Физматлит, 2006. С. 205–249.

35. Suteewong N., Sai H., Cohen R., Wang S., Bradbury M., Baird B., Gruner S. M., Wiesner V. Highly aminated mesoporous silica nanoparticles with cubic pore structure // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 172–175.

36. Алешина Н. А., Парфенюк Е. В. Синтез и характеристика мезопористых материалов диоксида кремния, полученных с использованием полигидроксильных соединений в качестве темплатов // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 27–34.

37. Shchipunov Yu. A. Sol-gel-derived biomaterials of silica and carrageenans Journal of Colloid and Interface Science. 268 (2003). 68–76.

38. Shchipunov Yu., Shipunova N. Regulation of silica morphology by proteins serving as a template for mineralization // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 63 (2008). 7–11.

39. Хамова Т. В., Шилова О. А., Власов Д. Ю., Рябушева Ю. В., Михальчук В. М., Иванов В. К., Франк-Каменецкая О. В., Маругин А. М., Долматов В. Ю. Биоактивные покрытия для каменных материалов на основе эпоксилоксановых зелей, модифицированных наноалмазами // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 803–810 [Khamova T. V., Shilova O. A., Vlasov D. Yu., Ryabusheva Yu. V., Mikhailchuk V. M., Ivanov V. K., Frank-Kamenetskaya O. V., Marugin A. M., Dolmatov V. Yu. Bioactive coatings based on nanodiamond modified epoxy siloxane sols for stone materials // Inorg. Mater. 2012. Vol. 48. № 7. P. 702–708]. Doi: 10.1134/S0020168512060052.

40. Shilova O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. Vol. 68. № 3. P. 387–410. Doi: 10.1007/s10971-013-3026-5.

41. Шилова О.А., Николайчук Н.И., Цветкова И.Н., Сапурина И.Ю., Долматов В.Ю., Спивак А.М. Золь-гель синтез композиционных покрытий с управляемыми электрофизическими свойствами // *Перспективные материалы.* 2008. № 6. С. 131–135.

42. Malfatti L., Falcaro P., Pinna A., Alzari V., Nuvoli D., Sanna R., Mariani A., Amenutsch H., Casula M., Innocenzi P. Embedding pristine grapheme into self-assembled mesoporous nanocomposite films // *XII Int. Sol-Gel Conf. Book of Abstracts.* Madrid. 2013. P. 50.

43. Nivoli D., Valentini L., Alzari V., Scognamillo S., Bittolo Bon S., Piccini M., Illescas J., Mariani A. High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 3428–3431. Doi: 10.1039/c0jm02461a.

44. Meera K.M. S., Sankar R.M., Murali A., Jaisankar S.N., Mandal A.B. Sol-gel network silica/modified montmorillonite clay hybrid nanocomposites for hydrophobic surface coatings // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2012. Vol. 90. № 1. P. 204–210.

45. Essien E.R., Adams L.A., Shaibu R.O., Oki A. Sol-gel bioceramic material from bentonite clay // *Biomedical Science and Engineering.* 2013. 6. P. 258–264.

46. Земцова Е.Г., Арбенин А.Ю., Смирнов В.М. Исследование стабилизации состояния частиц  $\alpha$ -Fe в порах кремнезема SBA-15 в атмосфере гексана // *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 1. С. 120–123.

47. Kozlova S.A., Kirik S.D. Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. Vol. 133. P. 124–133.

48. Карпов С.И., Roessner F., Селеменов В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Корабельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13. Вып. 2. С. 125–140.

49. Шилова О.А., Хамова Т.В., Кручинина И.Ю., Соколов В.Н. Золь-гель технология — метод жидкофазного синтеза функциональных и биоактивных композиционных материалов // *Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под общей ред. акад. РАН В.Я. Шевченко, акад. РАН О.И. Киселева, проф. В.Н. Соколова.* СПб.: Химиздат, 2015. С. 117–164.



50. Hatano T., Yamaguchi T., Sakamoto W., Yogo T., Kikuta K., Yoshida H., Tanaka N., Hirano S. Synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub>-coated Ni particles // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. № 2. P. 507–510.

51. Kalele S., Gosavi S.W., Urban J., Kulkarni S.K. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications // *Current Science.* 2006. № 91. P. 1038–1052.

52. Myakin S.V., Korsakov V.G., Sosnov E.A., Fomchenkova Yu. C., Sychov M.M., Panova T.I., Shilova O.A. Effect of the modification of barium titanate on the permittivity of its composites with cyanoethyl ester of polyvinyl alcohol // *Glass Phys. Chem.* 2011. Vol. 37. № 6. P. 624–628.

53. Хамова Т.В., Шилова О.А., Хашковский С.В., Ефимова Л.Н. Золь-гель синтез наноразмерных скин-слоев на поверхности дисперсного оксида алюминия и их назначение // *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38. № 6. С. 940–945.

54. Myakin S.V., Kolovangina E.S., Sychov M.M., Khamova T.V., Shilova O.A., Romanov A.A. Improvement of dielectric characteristics of cyanoethyl ether of polyvinyl alcohol-BaTiO<sub>3</sub> composites by modifying filler surface // *Glass Phys. Chem.* 2013. Vol. 39. № 5. P. 597–601. Doi: 10.1134/S1087659613050155.

55. Khamova T.V., Kolovangina E.S., Myakin S.V., Sychov M.M., Shilova O.A. Modification of submicron barium titanate particles via sol-gel synthesis of interface layers of SiO<sub>2</sub> for fabrication of polymer-inorganic composites with improved dielectric properties // *Rus. J. Gener. Chem.* 2013. Vol. 83. № 8. P. 1594–1595. Doi 10.1134/S1070363213080203.

56. Sychov M., Nakanishi Y., Vasina E., Eruzin A., Mjakin S., Khamova T., Shilova O., Mimura H. Core-shell approach to control acid-base properties of surface of dielectric and permittivity of its composite // *Chem. Lett.* 2015. Vol. 44. № 2. P. 197–199. Doi: 10.1246/cl.140926.

57. Issa B., Obaidat I.M., Albiss B.A., Haik Y. Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications // 2013. *Int. J. Mol. Sci.* № 14. P. 21266–21305.

58. Sharifi I., Shokrollahi H., Amiri S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications // *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2012. № 324. P. 903–915.

59. Jiang S., Kumara G.M., Zhang Y. Optical imaging-guided cancer therapy with fluorescent nanoparticle // *J. Royal Soc. Interface.* 2010. № 7. P. 3–18.

60. Yallapu M.M., Foy S.P., Jain T.K., Labhassetwar V. PEG-functionalized magnetic nanoparticles for drug delivery and magnetic resonance imaging applications // *Pharm. Res.* 2010. № 27. P. 2283–2295.

61. Lee J., Huh Y.M., Jun Y., Seo J., Jang J., Song H., Kim S., Cho E., Yoon H., Suh J., Cheon J. Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging // *Nature Medicine.* 2007. № 13. P. 95–99.

62. Choi Y.-E., Kwak J.-W., Park J.W. Nanotechnology for early cancer detection // *Sensors*. 2010. № 10. P. 428–455.

63. Lee J., Yang J., Ko H., Oh S.J., Kang J., So n J.-H., Lee K., Lee S.-W., H.-G. Yoon, Suh J.-S., Huh Y.+M., Haam S. Multifunctional magnetic gold nanocomposites: human epithelial cancer detection via magnetic resonance imaging and localized synchronous therapy // *Adv. Funct. Mater.* 2008. № 18. P. 258–264.

64. Prouzet E., Ravaine S., Sanchez C., Backov R. Bio-inspired synthetic pathways and beyond: integrative chemistry // *New J. Chem.* 2008. № 32. P. 1284–1299. Doi: 10. 1039/B802527B.

65. Laberty-Robert C., Vallé K., Pereira F., Sanchez C. Design and properties of functional hybrid organic–inorganic membranes for fuel cells. *Critical Review // Chem. Soc. Rev.* 2011. № 40. P. 961–1005. Doi: 10. 1039/C0CS00144.

66. Основы водородной энергетики: Монография / Под ред. В. А. Мошникова и Е. И. Терукова. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 288 с.

67. Шилова О. А., Шилов В. В., Кошель Н. Д., Козлова Е. В. Формирование каталитических слоев из зольей на основе тетраэтоксисилана для использования в полимерных топливных элементах // *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30. № 1. С. 132–136.

68. Цветкова И. Н., Шилова О. А., Воронков М. Г., Гомза Ю. П., Сухой К. М. Золь-гель синтез и исследование гибридного силикофосфатного протонпроводящего материала // *Физика и химия стекла*. 2008. Т. 34. № 1. С. 88–98.

69. Шилов В. В., Шилова О. А., Ефимова Л. Н., Цветкова И. Н., Гомза Ю. П., Миненко Н. Н., Бурмистр М. В., Сухой К. М. Золь-гель синтез ионпроводящих композитов и использование их для суперконденсаторов // *Перспективные материалы*. 2003. № 3. С. 31–37.

70. Данилевич Я. Б., Жабрев В. А., Гончаров В. Д., Кручинина И. Ю., Мионов Б. Н., Цветкова И. Н., Хамова Т. В., Шилова О. А. Разработка технологии получения и хранения водорода // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 5. С. 650–666.

71. Патент РФ № 2505481. Способ получения силикофосфатного протонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты) / О. А. Шилова, И. Н. Цветкова. Заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3.

72. Sukhyu K. M., Gomza Yu. P., Belyanovskaya E. A., Klepko V. V., Shilova O. A., Sukhyu M. P. Resistive humidity sensors based on proton-conducting organic–inorganic silicophosphates doped by polyionenes // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. Vol. 74. № 2. P. 472–481.

73. Шилова О. А., Шилов В. В. Наноконпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии: Сборник научных трудов под ред. акад. А. П. Шпака. Т. 1. № 1. Киев: Академперіодика, 2003. С. 9–83.

74. Шпак А. П., Шилов В. В., Шилова О. А., Куницкий Ю. А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Ч. II. Киев: Академперіодика. 2004. 100 с.

75. Цвєткова И. Н., Шилова О. А., Дроздова И. А., Гомза Ю. П. Исследование фрактальной структуры гибридных фосфоросиликатных и боросиликатных материалов, полученных золь-гель методом // Перспективные материалы. Спецвыпуск (13). октябрь, 2011. С. 888–894.

76. Патент РФ № 2358359. Способ получения каталитического слоя топливного элемента / А. А. Нечитайлов, Т. В. Хамова, Т. К. Звонарева, О. А. Шилова, Е. В. Астрова, О. М. Сресели. Заявл. 26.12.2007; опубл. 10.06.2009. Бюл. № 16.

77. Хамова Т. В., Шилова О. А., Голикова Е. В. Исследование структурообразования в золь-гель системах на основе тетраэтоксисилана // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 4. С. 615–631.

78. Мошников В. А., Таиров Ю. М., Хамова Т. В., Шилова О. А. Золь-гель технология микро- и наноконпозитов / Под ред. О. А. Шиловой. СПб.: Лань, 2013. 304 с.

79. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель технологии наноконпозитов. СПб.: Техномедиа; Элмор, 2008. 255 с.

80. Хамова Т. В., Шилова О. А., Копица Г. П., Almasy L., Rosta L. Исследование мезоструктуры биоактивных покрытий для каменных материалов на основе эпоксидно-силоксановых золь-гель, модифицированных наноалмазами, методом малоуглового рассеяния нейтронов // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 1. С. 107–115.

81. Хамова Т. В., Шилова О. А., Копица Г. П., Angelov B., Жигунов А. Влияние биоцидных добавок на мезоструктуру эпоксидно-силоксановых биоактивных покрытий // Физика поверхности. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. Т. 12. С. 5–15.

82. Gu M, Qiu LQ, Liu XL, Zhang R, Xu X. Luminescence properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> sol-gel thin films. Chinese. PubMed PMID: 16329477. 2005. Vol. 25. № 8. P. 1190–1194.

83. Karakuscu A., Guide R., Pavesi L., Sorarù G. D. White luminescence from sol-gel-derived SiOC thin films // J. Americ. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92. № 12. P. 2969–2974.

84. Kodaira C. A., Stefani R., Maia A. S., Felinto M. C. F. C., Brito H. F. Optical investigation of  $Y_2O_3: Sm^{3+}$  nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods // *J. Luminesc.* 2007. № 127. P. 616–622.

85. Hofmann C. M., Essner J. B., Baker G. A., Baker S. N. Protein-templated gold nanoclusters sequestered within sol-gel thin films for the selective and ratiometric luminescence recognition of  $Hg^{2+}$ . PubMed PMID: 2471482. 2014. Vol. 6. № 10. P. 5425–5431. Doi: 10.1039/c4nr00610k. 2.

86. Васильев В. А., Серегин Д. С., Воротилов К. А. Гибридные пористые силикатные пленки с управляемой наноструктурой // *Нано- и микросистемная техника.* 2007. Т. 89. № 12. С. 23–28.

87. Васильев В. А., Серегин Д. С., Воротилов К. А. Золь-гель метод формирования мезопористых силикатов для систем многоуровневой разводки СБИС и МЭМС-технологии // *Наукоемкие технологии.* 2009. № 11. С. 48–56.

88. Lamia Znaidi. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B.* 2010. Vol. 174. № 1–3. P. 18–30 // <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510710004630>.

89. Jianping Xu, Shaobo Shi, Lan Li, Xiaosong Zhang, Youwei Wang, Qingliang Shi, Shubin Li, Hao Wang. Luminescence properties of cobalt-doped ZnO films prepared by sol-gel method // *J. Electron. Mater.* 2013. Vol. 42. № 12. P. 3438–3444.

90. Pardo L., Ricote J. Multifunctional polycrystalline ferroelectric materials: processing and properties. Springer Science & Business Media. 2011. 782 p.

91. Воротилов К. А., Сигов А. С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные технологии и материалы // *Нано- и микросистемная техника.* 2008. № 10. С. 30–42.

92. Воротилов К. А., Сигов А. С., Романов А. А., Машевич П. Р. Формирование сегнетоэлектрических наноструктур для нового поколения устройств микро- и нанoeлектроники // *Наноматериалы и наноструктуры.* 2010. № 1. С. 45–53.

93. Zhigalina O. M., Burmistrova P. V., Vasiliev A. L., Roddatis V. V., Sigov A. S., Vorotilov K. A. Microstructure of PZT Capacitor Structures // *Ferroelectrics.* 2003. Vol. 286. P. 311–320.

94. Воротилов К. А., Жигалина О. М., Сигов А. С. Особенности формирования кристаллической структуры ЦТС в системах Si-SiO<sub>2</sub>-Ti (TiO<sub>2</sub>)-Pt-ЦТС // *ФТТ.* 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1268–1271.

95. Патент РФ № 2470866. Способ приготовления безводных пленкообразующих растворов для формирования сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца с низкой температурой кристаллизации / А. С. Вишневский, К. А. Воротилов, Н. М. Котова, А. С. Сигов Дата регистрации: 22.06.2011.

96. Shilova O. A., Hashkovsky S. V., Kuznetsova L. A. Sol-gel preparation of Coatings for Electrical, Laser, Space Engineering and power // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. Vol. 26, № 1–3. P. 687–691.

97. Шилова О. А., Хашковский С. В., Тарасюк Е. В., Хамова Т. В., Шорников Р. С. Композиционные стеклокерамические покрытия, получаемые из гетерогенных золь-гель систем // Перспективные материалы. 2008. Спецвып. № 6. Ч. 2. С. 103–108.

98. Тарасюк Е. В., Шилова О. А., Хашковский С. В. Золь-гель технология получения стеклокерамических и гибридных покрытий. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009. 102 с.

99. Hashkovsky S. V., Shornikov R. S., Shilova O. A., Polyakova I. G. Physicochemical and electrophysical properties of glass-ceramic composite coatings prepared from doped «silica sol-chromium oxide» sol-gel systems // Glass Phys. Chem. 2010. Vol. 36. № 4. P. 446–454.

100. Shilova O. A. Heterogeneous sol-gel systems-derived ceramics // Advances in Science and Technology. 2010. Vol. 63. P. 131–140 // <http://www.scientific.net/> net (Trans. Tech. Publications).

101. Parkhill R. L., Knobbe E. T., Donley M. S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3 // Progr. Org. Coat. 2001. Vol. 41. № 4. P. 261–264.

102. Handbook of sol-gel science and technology. 3. Applications of sol-gel technology / Ed. S. Sakka. Kluwer Academic Publishers. New-York, 2004. 791 p.

103. Khanna A. S. High-performance organic coatings (Электронная книга Google). Elsevier, 2008. 472 p.

104. Cicek V. Al-Numan B. Corrosion Chemistry. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. 190 p.

105. Белошенко В. А., Гомза Ю. П., Жильцова С. В., Клепко В. В., Константинова Т. Е., Михальчук В. М., Савенкова Л. А. Структурно-морфологические особенности органо-неорганических гибридных материалов на основе этоксисиланов и эпоксидной смолы // Высокомолекул. соед. 2010. Т. 52. № 6. С. 963–968.

106. Давиденко В. В., Леонова Н. Г., Мамуня Е. П., Михальчук В. М., Юрженко М. В. Теплофизические свойства эпоксидно-полисилоксановых композиций катионной полимеризации // Энциклопедия инженера-химика. 2012 № 12. С. 38–45.

107. Хамова Т. В., Шилова О. А., Власов Д. Ю., Михальчук В. М., Франк-Каменецкая О. В., Маругин А. М., Долматов Д. Ю. Биоактивные ми-

кро- и наноккомпозиты для строительных материалов, формируемые золь-гель методом // Строительные материалы. 2007. № 4. С. 86–88.

108. Trapalis C. C., Kokkoris M., Perdikakis G., Kordas G. Study of antibacterial composite Cu/SiO<sub>2</sub> thin coatings // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. Vol. 26. № 3. P. 1213–1218.

109. Frank-Kamenetskaya O. V., Vlasov D. Yu., Shilova O. A. Biogenic crystal genesis on a carbonate rock monument surface: the main factors and mechanisms, the development of nanotechnological ways of inhibition // Minerals as Advanced Materials II / Ed. S. V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. P. 401–413.

110. Власов Д. Ю., Маругин А. М., Франк-Каменецкая О. В., Рябушева Ю. В., Тимашева М. А., Шилова О. А., Хамова Т. В., Долматов В. Ю., Челибанов В. П., Рытикова В. В. Новые подходы к защите твердых материалов от биологического разрушения // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве. СПб., 2007. С. 147–154.

111. Власов Д. Ю., Франк-Каменецкая О. В., Маругин А. М., Рябушева Ю. В., Тимашева М. А., Шилова О. А., Хамова Т. В., Челибанов В. П., Долматов В. Ю., Рытикова В. В. Новые принципы защиты памятников из камня от биологических повреждений // Памятники. Вектор наблюдения: Сборник статей по реставрации скульптуры и мониторингу состояния памятников в городской среде. Гос. музей гор. Скульптуры / Сост. В. В. Рытикова [и др.]; под общ. ред. В. Н. Тимофеева. СПб.: Союз-Дизайн, 2008. С. 62–66.

112. Kugel A., Stafslie S., Chisholm B. J. Antimicrobial coatings produced by «tethering» biocides to the coating matrix: a comprehensive review // Progr. Org. Coating. 2011. Vol. 72. № 3. P. 222–252.

113. Власов Д. Ю., Архипова М. А., Долматов В. Ю., Маругин В. М., Рябушева Ю. В., Франк-Каменецкая О. В., Челибанов В. П., Шилова О. А. Влияние «мягких» биоцидов на развитие микромицетов в условиях эксперимента // Проблемы медицинской микологии. 2006. Т. 8. № 2. С. 26.

114. Doehne E., Price C. A. Stone conservation. An overview of current research. Second Ed. L. A.: The Getty Conservation Institute, 2010. 96 p.

115. Cao S., Wang J. D., Chen H. S., Chen D. R. Progress of marine biofouling and antifouling technologies. Review // Chines Sci. Bull. 2011. Vol. 56. № 7. P. 598–612.

116. Раилкин А. И. Колонизация твердых тел бентоносными организмами. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2008. 427 с.

117. Раилкин А. И., Чикадзе С. З., Шилова О. А. Морское биологическое обрастание и перспективы создания экологически безопасных противообрастательных покрытий // Фундаментальные основы инновационных био-

логических проектов в «Наукограде» / Под ред. Д. Ю. Власова, Д. В. Осипова. СПб.: СПбГУ, 2008. (Тр. Биол. НИИ СПбГУ. Вып. 54). С. 210–231.

118. Шилова О. А., Кручинина И. Ю., Ефимова Л. Н., Сплошно-ва Е. М. Инновационные разработки в области защитных покрытий // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2015. Т. 8. Т 4. С. 8–11.

119. Abdolah Zaden M., Gaecia S. J., van der Zwaag S. Routes to extrinsic and intrinsic self-healing corrosion protective sol-gel coatings: a review // Self-Healing Materials. 2013. P. 1–18. Doi: 10. 2478/shm-2013-0001.

120. Yan Y. Y., Gao N., Barthlott W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces // Adv. Coll. Interf. Science. 2011. Vol. 169. № 2. P. 80–105.

121. Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.

122. Бойнович Л. Б., Домантовский А. Г., Емельяненко А. М., Миллер А. Б., Потапов Ю. Ф., Ходал А. Н. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 2. С. 383–390.

123. Шилова О. А., Проскурина О. И., Антипов В. Н., Хамова Т. В., Есипова Н. Е., Пугачев К. Э., Ладиллина Е. Ю., Кручинина И. Ю. Золь-гель синтез и гидрофобные свойства антифрикционных покрытий для использования в высокооборотных мини-турбогенераторах // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 419–425.

124. Хамова Т. В., Шилова О. А., Красильникова Л. Н., Ладиллина Е. Ю., Кручинина И. Ю., Любова Т. С. Золь-гель синтез и исследование гидрофобности покрытий, полученных с использованием модифицированных аэросилов // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 2 (в печати).

125. Haiying Ma, Min Zhang. Superhydrophilic titania wall coating in microchannels by in situ sol-gel modification // J. Mater. Sci. 2014. Vol. 49. № 23. P. 8123–8126.

126. Ashkarran A. A., Mohammadzadeh M. R. Superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films using TiCl<sub>4</sub> as a precursor // Mater Res Bull. 2008. Vol. 43. P. 522–530.

127. Шаповалов В. И., Шилова О. А., Смирнова И. В., Завьялов А. В., Лапшин А. Е., Магдысок О. В., Панов М. Ф., Плотников В. В., Шутова Н. С. Модифицирование поверхности стекла посредством пленок диоксида титана, синтезированных золь-гель методом // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 201–209.

# А. А. Малыгин

## Перспективы развития химии и технологии неорганических материалов вида «ядро–оболочка»

### Введение

На границе XX и XXI вв. фактически совершается научно-техническая революция, связанная с развитием нанотехнологии, которая, по мнению многих ученых, в XXI в. затронет все сферы деятельности человека.

Традиционно выделяют два основных направления формирования нанообъектов: нанотехнологии «сверху — вниз» (top-down) и «снизу вверх» (bottom-up). Наиболее широкий спектр представляют приемы создания наноразмерных систем по принципу «снизу вверх». При этом учитывая, что при переходе к наноразмерным системам, в частности наночастицам, существенно возрастает отношение числа поверхностных атомов к их общему содержанию в продукте, регулируя их состав, можно в широких пределах изменять и функциональные свойства материалов.

С другой стороны, в твердофазном материаловедении значительную нишу занимают объекты, связанные с формированием на их поверхности пленок, кластеров и других структур, что позволяет эффективно воздействовать на эксплуатационные характеристики материалов. Таким образом, развитие процессов получения систем «(нано)ядро-поверхностная (нано)структура» представляет несо-



менный интерес для решения задач создания материалов с заданными свойствами.

Поверхность твердого тела, являясь одной из важнейших его характеристик, всегда привлекала внимание как физиков, так и химиков. Регулируя состав и строение поверхностного слоя, можно изменять и свойства твердофазных материалов, т.к. именно через границу раздела «твердое — газ (жидкость, твердое)» осуществляются различные виды химических, термических, механических, оптических, радиационных и иных воздействий на твердое тело в целом. В связи с этим большое внимание уделяется развитию не только методов исследования поверхности твердых тел, но и разработке способов конструирования поверхности заданного состава и строения.

Роль поверхности во многих физико-химических процессах отмечали такие великие ученые, как Д. И. Менделеев, Ленгмюр, Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин, Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, В. Б. Алесковский, В. Ф. Киселев, А. В. Киселев, В. И. Лыгин и многие другие.

Работы, связанные с созданием новых приемов синтеза структур на поверхности твердого тела, с разработкой методов идентификации поверхности, в том числе на атомно-молекулярном уровне, регулярно отмечаются Нобелевскими премиями по химии, физике и другим отраслям. За последние три десятилетия можно отметить, например, премию 1985 г. (Р. Меррифилд) — за твердофазный синтез пептидов, за методологию химического органического синтеза на твердых матрицах; 1986 г. (Биннинг и Рорер) — за создание сканирующего туннельного микроскопа, позволяющего исследовать поверхность твердого тела на атомарном уровне; 2007 г. (Герхард Эртл) — за новаторские исследования в области химии поверхности. К указанной категории работ можно отнести и Нобелевскую премию 2010 г. по физике, врученную британским ученым русского происхождения, выпускникам МФТИ А. Гейму и К. Новоселову за открытие двумерной формы углерода — графена.

Модифицирование поверхности известно давно, но всегда служило дополнением к процессам получения неорганических материалов, например гетерогенных катализаторов, модифицированных сорбентов, аппретированных наполнителей, биметаллов и др.

Однако с появлением направлений, связанных с нанотехнологией и наноматериалами, с постановкой задач не просто по модифицированию поверхности, а конструированию и сборке на ней структур заданного состава и строения с точностью на атомно-молекулярном уровне (появились выражения «молекулярный дизайн», «химическая сборка») стали формироваться новые химические технологии, охватывающие практически весь спектр материаловедения.

Развитие работ в области нанотехнологий дало новый импульс исследованиям, связанным с поверхностью твердых тел. С одной стороны, это связано с существенным возрастанием доли поверхностных атомов в наноразмерных частицах и, как следствие, их влиянием на свойства материалов. А с другой стороны, возникла острая необходимость создания новых способов формирования различных видов наноструктур (пленки, кластеры, функциональные группы) на поверхности твердофазных матриц. Объекты такого рода, представляющие собой систему «ядро (в том числе наноразмерное) — поверхностная наноструктура» представляют несомненный интерес при создании материалов различного назначения: гетерогенные катализаторы, модифицированные сорбенты, оболочковые пигменты и наполнители композиционных материалов, функциональные покрытия в микро- и нанoeлектронике и др.

Развитие методов создания наноразмерных покрытий на поверхности твердофазных матриц известно достаточно давно, но как самостоятельное направление начало формироваться в середине прошлого века. В 1974 г. Н. Танигучи впервые использовал термин «нанотехнологии». Но целый ряд технологических приемов, которые в настоящее время относят к нанотехнологиям, были созданы и до, и после середины прошлого XX в.

Таким образом, одно из активно развивающихся направлений неорганической химии, которое в настоящее время и на ближайшие 10–15 лет можно выделить как самостоятельное, связано с созданием систем «ядро–оболочка» (core–shell). При этом под «ядром» подразумевается широкий спектр твердофазных матриц: частицы различной формы, волокна, пластины, пленки, готовые изделия, т.е. объекты любой геометрической формы и размеров. То же можно сказать и о понятии «оболочка», которое определяется в более широком смысле как «по-

верхностная структура» — синтезированные на поверхности отдельные функциональные группы, или кластеры, слои (покрытия), которые перекрывают поверхность матрицы. Таким образом, все традиционные неорганические материалы (металлы и сплавы, материалы на основе оксидов, стекла и ситаллы, монокристаллы, бескислородные материалы) могут быть получены как в индивидуальном виде, так и в качестве функциональных покрытий на поверхности твердофазных матриц.

Наиболее ярким примером создания не только материалов, но и готовых изделий в системе «ядро–оболочка» является разработанная в середине прошлого века планарная микротехнология интегральных схем. Процесс включает целый набор физико-химических операций, в результате которых на поверхности монокристаллического кремния в виде пластины диаметром от нескольких до нескольких сотен сантиметров формируется многослойная микроструктура с заданным рисунком в каждом слое и с заданным количеством слоев различного функционального назначения (проводящие, диэлектрические, полупроводниковые, защитные).

Одна из основных задач планарной технологии — это повышение степени интеграции готовых продуктов, поэтому ее дальнейшее развитие связывают с созданием структур методами нанотехнологии, являющимися основой для нано- и молекулярной электроники.

Цель настоящего обзора заключается в анализе основных направлений развития химии, технологии и материаловедения на примере систем «ядро–оболочка» в России и за рубежом.

### **Состояние исследований по основным методам создания, видам и областям применения материалов на основе систем «ядро–оболочка»**

Безусловно, повышенный интерес к системам «ядро–оболочка» значительной степени обусловлен развитием в последние 15–20 лет исследований в области нанотехнологий и наноматериалов.

К настоящему времени можно выделить следующие основные методы синтеза наноструктур (пленок, кластеров, отдельных атомов и функциональных групп) на поверхности твердых тел.

**Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ).** Первая информация о методе МЛЭ опубликована в 1968 г. Выращивание сверхтонких пленок указанным методом осуществляют путем осаждения на нагретую до определенной температуры подложку вещества при соударении с ее поверхностью молекулярного или атомного пучка испаряемого в сверхвысоком вакууме материала. По существу МЛЭ представляет собой известный метод получения тонких пленок вакуумным испарением, но только реализуемым в сверхвысоком вакууме —  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Па. Контроль толщины, состава и структуры пленки, а также газовой фазы реализуют в режиме *in situ* с применением рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), масс-спектрометрии, эллисометрии, дифракции электронов и др. Методом МЛЭ были синтезированы структуры сверхрешеток из монослоев арсенидов галлия и алюминия.

При этом, несмотря на то что в основе МЛЭ лежит физический процесс вакуумного испарения, сам процесс формирования нанослоев из атомарно-молекулярных пучков относится к химическим взаимодействиям между атомами.

Однако новая прецизионная технология не получила широкого промышленного применения по ряду причин, основными из которых являются высокая стоимость установки МЛЭ и сложность ее эксплуатации.

Получили развитие работы по синтезу тонких пленок в установках МЛЭ, в которых вместо твердых испарителей используют газовые источники с металлорганическими соединениями. Последние подают в реактор через специальные вакуумные микронатекатели. А метод получил название «молекулярно-лучевая эпитаксия металлорганических соединений» (МЛЭМОС).

Системы «ядро–оболочка» находят применение и в комбинированных технологиях, например с использованием «жертвенного слоя». Примером такого процесса с удалением жертвенного слоя является принц-технология, получившая такое название по фамилии разработавшего ее в 1995 г. ученого из Томского института физики полупроводников СО РАН В. Я. Принца. Несмотря на то что конечным продуктом такого синтеза являются нанотрубки, их формиро-

вание связано с созданием промежуточной системы «ядро — поверхностная гетероструктура». Суть процесса заключается в отделении от нанесенного в напряженном состоянии слоя от поверхности подложки — при этом отделенная пленка сворачивается в нанотрубку. Классическим примером иллюстрации принц-технологии служит создание системы GaAs (подложка) — AlAs (жертвенный слой на подложке) — напряженная двухслойная пленка GaAs/InGaAs, где GaAs — внешний слой. Пленки на подложки наносят методом МЛЭ или МОСМЛЭ. Напряженность пленки обусловлена большим значением постоянной решетки InGaAs по сравнению с решеткой GaAs (до 7%). Для удаления жертвенного слоя AlAs применяют селективный травитель — водный раствор фтористоводородной кислоты.

### Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ)

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD — chemical vapour deposition) достаточно широко применяют для получения наночастиц, нановолокон, различных покрытий, в частности в микроэлектронике для получения диэлектрических пленок нитрида кремния, оксида кремния, а также нитридов галлия, алюминия и др. Выращивание пленок путем осаждения материала из паровой фазы с использованием металлорганических соединений и гидридов (МОС-гидридная технология) считают в настоящее время одним из наиболее перспективных приемов нанотехнологии. Указанным способом были получены полупроводниковые нанопленки на основе соединений типа АІІІВV. В качестве источника элемента ІІІ группы обычно используют металлорганические соединения, например триметилгаллий, а в качестве источника элемента V группы — гидриды арсин или фосфин.

Было показано, что на скорость протекания химических реакций в указанных процессах можно влиять путем лазерных, ультрафиолетовых, электромагнитных и других физических воздействий.

С применением ХОГФ синтезированы оксидные, сульфидные, нитридные и другие покрытия различного функционального назначения.

## Технология пленок Ленгмюра-Блоджетт

В связи с развитием нанотехнологии ученые вновь обратились к хорошо известному методу получения пленок Ленгмюра-Блоджетт. Суть нанотехнологии с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) состоит в формировании на поверхности субфазы (жидкости — обычно бидистиллированная вода) мономолекулярной органической пленки с последующим переносом ее с поверхности субфазы на поверхность твердофазной матрицы.

Предложенная технология имеет определенные ограничения по химической природе переносимых на подложку пленок. При создании таких пленок используют амфифильные органические молекулы, концы которых обладают разными свойствами: один содержит гидрофильные функциональные группы, а другой — гидрофобные «хвосты». В последние годы активно проводятся исследования по легированию пленок ЛБ неорганическими добавками.

Уже в настоящее время применение пленок ЛБ перспективно в качестве диэлектриков, в нанолитографии, в качестве просветляющих покрытий в оптике, как антифрикционные покрытия и др.

## Золь-гель процесс получения пленок

Суть известного более ста лет процесса заключается в получении золей путем жидкофазного гидролиза металлорганических реагентов, например тетраэтоксисилана, сопровождающегося поликонденсацией. Образовавшиеся из наночастиц золи можно перенести на поверхность подложки методом окунания подложки, центрифугирования или иным способом, получив таким образом покрытие толщиной от десятков до сотен нанометров толщиной. Основными преимуществами данной технологии является низкая температура процесса, несложное аппаратное оформление, возможность формировать как одно-, так и многокомпонентные покрытия.

Золь-гель процесс нашел применение в разработанном новом комбинационном прецизионном методе получения нанобъектов — темплат-

ном синтезе. В основе указанного подхода лежит формирование темплата (шаблона) часто методами коллоидной химии (мицеллы как прямые, так и обратные), на поверхность которого наносят с помощью, например, золь-гель процесса покрытие оксида кремния. После удаления темплата частицы неорганического покрытия со строго заданным размером пор могут быть перенесены на поверхность твердофазной матрицы.

В зависимости от режимов синтеза, и в первую очередь от концентрации темплата в растворе, а следовательно, и на поверхности твердотельной матрицы, могут быть реализованы различные варианты упаковки шаблонов (тетраэдрическая, гексагональная, цилиндрическая). На последнем этапе удаляют темплат тем или иным способом. Если это были органические мицеллы, то их можно удалить температурной обработкой или путем растворения. Рассмотренный синтез позволяет получать пористые нанопокрyтия со строго заданным размером нанопор.

## **Ионное наслаивание (ИН)**

Метод синтеза нанопокрyтий на поверхности твердофазных матриц в растворе солей, которые в процессе взаимодействия в слое адсорбированных ионов образуют труднорастворимое соединение с последующим удалением избытка реагентов промыванием. Толщина слоя определяется числом последовательных циклов ИН. Английские названия метода в зарубежных публикациях — Successive Ionic Layer Deposition (SILD) или Successive Ionic Layer Adsorbtion and Reaction (SILAR), electrostatic Layer-by-Layer (eLbL) и Layer-by-Layer (LbL) synthesis. Указанным методом синтезированы нанослои широкого круга неорганических, органических или гибридных (неорганических и органических) веществ: оксиды, пероксиды, сульфиды, фториды, оксалаты, металлы.

## **Метод молекулярного наслаивания (МН)**

Метод МН создан В. Б. Алесковским и С. И. Кольцовым в середине прошлого века. Основная идея метода МН состоит в последователь-

ном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава и строения на поверхности твердофазной матрицы за счет реализации химических реакций между функциональными группами твердого тела и подводимыми к ним реагентами в условиях максимального удаления от равновесия. При этом процесс носит самоорганизующийся характер, т.к. после вступления в реакцию всех доступных функциональных групп на поверхности подложки формируется не более одного мономолекулярного слоя. Процесс осуществляют чаще всего в газовой фазе при атмосферном давлении или в вакууме.

Методом МН возможно синтезировать на поверхности твердофазной матрицы как наноструктуры различного химического состава (монослои, в том числе многокомпонентные), так и осуществлять поэтапную химическую сборку поверхностных нано-, микро- и макроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе.

К настоящему времени методом МН получены как неорганические, так и органо-неорганические гибридные системы «ядро-оболочка» на основе оксидов, нитридов, сульфидов, карбидов и других элементов II–VII групп Периодической системы, а также металлов, углерода и др.

Наиболее широко в качестве реагентов в процессах МН находят применение летучие галогениды элементов в сочетании с другими веществами.

Если для формирования с использованием галогенидов на поверхности твердых тел оксидных наноструктур в качестве второго реагента применяют пары воды (источник кислорода), то для получения сульфидных, нитридных, углеродных поверхностных наноструктур вместо  $H_2O$  обработку проводят, например, парами сероводорода, аммиака, метана.

Для создания многокомпонентных монослоев, а также наноструктур с чередующимися моно(нано)слоями заданной химической природы на разных стадиях МН необходимо использовать различные реагенты. При этом выбор и последовательность подачи реагентов определяются свойствами синтезированных в предыдущем цикле



МН новых функциональных групп на поверхности твердотельной матрицы.

Метод МН, известный за рубежом под названием атомно-слоевое осаждение — АСО (Atomic Layer Deposition — ALD), получил широкое международное признание с начала 80-х гг. прошлого века и в настоящее время является одним из наиболее перспективных и динамично развивающихся направлений в области создания систем «ядро — (нано)оболочка» в таких странах, как Финляндия, США, Германия, Япония, Китай, Великобритания, Южная Корея.

Таким образом, анализ научных публикаций и некоторых результатов промышленного использования новой технологии МН — АСО позволяет сделать следующее заключение.

Разработанный в СССР новый метод, в основе которого лежат развиваемые научной школой В.Б. Алесковского представления о твердых телах и путях их химических превращений с позиций сформулированной им в 1952 г. «остовной» гипотезы, в настоящее время на уровень не только создания широкого набора экспериментальных лабораторных образцов вида «ядро–оболочка», но и начинает реально находить применение в промышленности.

С точки зрения фундаментальных исследований достаточно глубоко исследован механизм физико-химических процессов МН-АСО, в том числе с применением квантово-химических подходов. Все большее число работ использует на сочетание в процессах МН-АСО химических и физических (УФ, плазма, лазерное излучение и др.) воздействий, что существенно расширяет возможности указанного метода синтеза.

Широкое применение при идентификации получаемых структур находят методы РФЭС, ИКС, КР, ЭМ, РФЭС, в том числе малоугловое рассеяние, ЭСДО, СТМ-АСМ, ДТА-ДТГ, прецизионная гравиметрия с использованием кварцевых резонаторов, весов Мак-Бена; особое внимание и перспективы имеют неразрушающие методы контроля в режиме «in situ».

Таким образом, можно с высокой степенью достоверности утверждать, что методом МН-АСО получены все возможные варианты (в том числе искусственные), систем «ядро–оболочка». Синтезирова-

ны поверхностные структуры из большинства элементов Периодической системы как в элементарном виде (например, металлы), так и в соединениях с кислородом, азотом, фтором, серой, теллуром, углеродом, кремнием. При этом в качестве подложек применяют дисперсные (в том числе наноразмерные) пористые и непористые матрицы, волокна, полупроводниковые пластины, готовые изделия различной геометрической формы и химической природы. Наряду с неорганическими матрицами (аморфными и кристаллическими) все большее внимание уделяется синтезу гибридных структур с использованием органических (и носителей, и оболочек). Появился целый ряд новых носителей: углеродные и неорганические нанотрубки, фуллерены, графен, использование которых весьма перспективно.

В качестве исходных реагентов (прекурсоров) находят традиционное применение летучие галогениды (в первую очередь хлориды), а также широкий спектр летучих элементоорганических соединений (метилаты, этилаты, ацетилацетонаты и др.).

На основании результатов экспериментальных исследований свойств синтезированных материалов определились достаточно обширные области применения систем «ядро–оболочка»:

- диэлектрические, полупроводниковые и проводящие покрытия для материалов и изделий электронной техники;
- модифицированные сорбенты на основе промышленных пористых носителей (силикагель, уголь, цеолит, оксид алюминия и др.), обладающие повышенными сорбционными характеристиками;
- гетерогенные катализаторы окисления, дегидрирования и других процессов с высокими удельными характеристиками;
- керновые пигменты и наполнители композиционных материалов, обладающие высокими адгезионными свойствами и заданными цветовыми характеристиками;
- защитные нанопокрывтия и поверхностные нанодобавки, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости к химическим и другим атмосферным воздействиям, радиационным излучениям, высоким температурам, пламени, вибро- и ударным нагрузкам и другим механическим воздействиям;
- декоративные покрытия в ювелирной промышленности;

- различные виды носителей для сенсорных и других датчиков контроля и индикации газовых и жидких сред, в том числе для эксплуатации в экстремальных условиях, с повышенными функциональными характеристиками по чувствительности, селективности, надежности;
- новые преобразователи энергии с высокими удельными параметрами (элементы, в том числе гибкие, солнечных батарей, твердотельные суперконденсаторы, литиевые источники тока, электретные материалы);
- мембранные материалы и изделия с заданными транспортными характеристиками, селективностью, каталитической активностью;
- нанолегированные керамические материалы (оксидная и бескислородная керамика) с пониженной температурой компактирования, повышенными функциональными свойствами;
- градиентные нанопокртия, обеспечивающие закономерное изменение функциональных (оптические, комплексные) характеристик материалов и изделий;
- биосовместимые имплантаты.

Следует отметить, что к настоящему времени ряд новых материалов и изделий, созданных с применением нанотехнологии МН-АСО, внедрены в промышленное производство. В первую очередь это относится к новому поколению электролюминесцентных панелей, защитных алюмооксидных нанопокртий на серебряных ювелирных изделиях, разработанных в середине 80-х гг. прошлого века под руководством Т. Сунтолы (Т. Suntola) и производящихся на предприятиях Финляндии, модифицированные сорбенты ИВС-1, ФС-1-3, разработанные в России (В.Б. Алесковский, С.И. Кольцов, А.А. Малыгин) для изделий авиаприборостроения, нанолегированная керамика (разработчики А.А. Малков, А.А. Малыгин) для керамических изоляторов в технологии рентгеновских трубок, производство и поставки которых осуществляются в России.

Достаточно интенсивно в последние 10 лет проводятся исследования по созданию технологического, лабораторного и промышленного оборудования МН-АСО. Приоритет в данном направлении в мире принадлежит финским компаниям «Бенек» (BENEQ OY) и «Пико

Сан» (Pico Sun Oy), которые в последние годы активно внедряются также и на российский рынок. В остальных странах, в том числе и в России, производятся в основном экспериментальные установки МН-АСО.

Следует отметить, что представленные данные по МН-АСО в целом ряде случаев можно отнести с точки зрения валового состава покрытий и их функционального назначения и к другим технологиям систем «ядро–оболочка».

Однако процесс МН-АСО имеет целый ряд преимуществ перед аналогичными по целевому назначению технологиями. Уникальность химического процесса МН-АСО заключается в его гарантированной воспроизводимости на атомно-молекулярном уровне за счет самоорганизации синтеза при формировании мономолекулярного слоя, прочной (химической) связи слоя с поверхностью твердофазной матрицы, что снимает вопросы об адгезии покрытия, низкими температурами, максимальной конформностью нанопокровтий и равномерностью распределения по толщине на любой поверхности, возможностью создания регулярных структур любого состава и строения, простотой технологического оформления и регулирования процесса.

### **Туннельно-зондовая нанотехнология в сочетании с химическими процессами**

Существенный вклад в развитие нанотехнологии с 80-х гг. прошлого века внесло создание сотрудниками швейцарского отделения фирмы ИВМ Г. Биннингом и Г. Рорером сканирующего туннельного микроскопа (СТМ, 1981), а затем атомно-силового микроскопа (АСМ, 1986 г., Г. Биннинг, К. Гербер). Технологические перспективы этих приборов, использованы в дальнейших исследованиях: зонд СТМ позволил перемещать атомы на поверхности подложки и формировать из них соответствующие наноструктуры. Японские ученые под руководством доктора Оскара Кустанце (Oscar Custance) из Испании с помощью кремниевой иглы АСМ успешно провели опыты по извлече-

нию атома кремния с поверхности кремниевой пластины, формируя таким образом дырки. О подобных возможностях туннельно-зондовой нанотехнологии говорил 17 июня 2003 г. в своей лекции в рамках Петербургской встречи лауреатов Нобелевской премии «Наука и прогресс человечества» один из его создателей лауреат Нобелевской премии профессор Г. Рорер. Перспективы туннельно-зондовой нанотехнологии не вызывают сомнений, особенно если создавать многозондовые установки, которые позволят одновременно осуществлять перенос не одного, а десятков и сотен атомов одновременно.

Использование зонда СТМ для перемещения атомов на поверхности лежит в основе туннельно-зондовой нанотехнологии. В. К. Неволиным сформулированы физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии, которую автор определяет как «совокупность способов и приемов создания функциональных элементов нанометровых размеров на поверхности подложек, в том числе элементов из отдельных молекул и атомов, с возможностью их одновременной визуализации и контроля».

В настоящее время исследователи все большее внимание уделяют применению СТМ для локального модифицирования поверхности путем проведения химических реакций между иглой СТМ и поверхностью, находящейся под ней. Такое сочетание химических подходов с уникальной разрешающей способностью СТМ открывает новые возможности для формирования необходимого рисунка из наноструктур на поверхности твердофазных матриц.

С использованием иглы СТМ наряду с перемещением и фиксацией атомов возможно проведение локальных химических реакций полимеризации, осаждения наноструктур, травления поверхности в заданной точке.

Краткий обзор развития нанотехнологии с применением физических и химических взаимодействий при создании систем «ядро — поверхностная структура» охватывает далеко не все возможные и действующие варианты. Известны различные приемы электрохимического формирования нанопокровов, технология синтеза с использованием остросфокусированных ионных пучков, самоорганизующиеся процессы и системы, различные приемы литографии,

бионанотехнологии и др. В то же время представленные данные позволяют достаточно убедительно показать основные направления развития новых процессов, которые связаны с широким применением химических подходов и элементов самоорганизации.

Таким образом, можно сделать следующие основные выводы.

1. Достаточно обоснованно показано, что системы «ядро–оболочка» занимают самостоятельную междисциплинарную нишу в химии и материаловедении и широко исследуются не только в России, но и в ведущих зарубежных центрах развитых стран.

2. В основе создания систем «ядро–оболочка» лежат химические процессы, в ряде случаев использующиеся в сочетании с физическими воздействиями.

3. Накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по механизму процессов формирования систем «ядро–оболочка» с привлечением современных методов исследования и квантово-химического моделирования.

4. Экспериментально обоснованы широкие области применения систем «ядро–оболочка» в различных областях науки и техники, что свидетельствует о ярко выраженном междисциплинарном характере данного направления.

### **Перспективы исследований в области создания и применения материалов вида «ядро–оболочка»**

Основные области отставания России от развитых западных стран в области создания и практической реализации систем «ядро–оболочка» можно оценивать со следующих позиций.

1. В области фундаментальных исследований достижения российских ученых, благодаря заделам, сохранившимся со времен СССР, имеет определенное лидерство. Сказанное относится в первую очередь к методу молекулярного наслаивания. В СССР метод МН начал развиваться в рамках масштабных оригинальных работ в области химии и технологии твердых веществ под руководством В. Б. Алесковского как экспериментальное обоснование высказываемых новых

теоретических положений о классификации и путях превращений твердых тел. В основе — «остовная» гипотеза, которую все чаще в последнее время называют «остовой теорией». Фундаментальные работы в указанной области постепенно приобретали прикладной характер и к настоящему времени вышли на практическое применение.

Создание Т. Сунтолой аналога МН под названием «атомно-слоевая эпитаксия» (Atomic Layer Epitaxy), а далее укоренившийся термин «атомно-слоевое осаждение», связано с необходимостью решения конкретной прикладной задачи — получение новых электролюминесцентных панелей. Это отмечено в выступлении финской ученой Р. Пуурунен по результатам реализации проекта по истории создания АСО (Virtual project on the history of ALD) на конференциях по ALD в мае 2014 г. в Хельсинки (Финляндия) и в июне этого же года в Киото (Япония).

Дальнейшее развитие этого направления за рубежом связано с существенным расширением объектов исследования и используемых реагентов, в то время как в России в основном продолжают исследования с применением летучих хлоридов. А отсутствие нового качественного сырья заметно сказывается не только на отставании в синтетических экспериментальных разработках систем «ядро-оболочка», но и в возможностях более широкого и глубокого изучения механизма поверхностных реакций. Кроме того, в России подобными исследованиями занимаются небольшие коллективы: лаборатории в СПбГТИ (ТУ), СПбГУ, МИФИ и некоторые другие.

С учетом сказанного необходимо развивать изготовление самых разных прекурсоров и обеспечить их доступность исследователям.

Обеспечение основными и вспомогательными реагентами является общей проблемой при использовании и других технологий систем «ядро-оболочка».

2. В области прикладных разработок в России к настоящему времени каких-либо серьезных отставаний нет.

3. Наиболее серьезное отставание России от зарубежных партнеров достаточно традиционно и связано с отсутствием промышленной технологической базы, без которой невозможно серьезное внедрение разработок. Россия (как и ранее СССР) вынуждена в большинстве случаев

закупать за границей как высокие технологии, так и промышленное оборудование для реализации этих технологий. Эта острая проблема особенно усилилась в связи с закрытием многих отраслевых институтов, отсутствием кадров для проведения НИОКР. Наглядным примером может служить ситуация с промышленными установками для процесса МН-АСО в вакуумном и проточном вариантах. Как отмечено выше, финские компании «Бенек» (BENEQ OY) и «Пико Сан» (Pico Sun Oy) проводят активную политику по выходу на российский рынок со своими технологическими установками. Так, фирма «Пико Сан» продала в последние годы установки и МИФИ, СПбГПУ. Еще более активно действует фирма «Бенек», получившая контракт о РОСНАНО на поставки установок TFS-200, 500 на предприятия Саранска, в Подмоскovie, в СПбГУ ЛЭТИ, где организовала лабораторию по методу АСО.

Для решения проблемы импортозамещения технологического оборудования необходима серьезная поддержка отечественных производителей.

При рассмотрении вопросов дальнейшего развития химии и технологии материалов вида «ядро–оболочка» необходимо исходить из их ярко выраженного междисциплинарного характера, т.е. можно говорить о конвергенции нано-, био- и когнитивных технологий.

Прогноз развития исследований в области разработки, идентификации и практического применения базируется на анализе научных публикаций, а также материалах Минобрнауки РФ, связанных с прогнозированием научно-технического развития России на период до 2030 г.

Следует отметить, что развивающиеся в последнее десятилетие работы по синтезу и изучению свойств материалов вида «ядро–оболочка» в значительной степени соответствуют прогнозируемым направлениям развития в указанном документе, в первую очередь по разделу «Новые материалы и нанотехнологии».

К таким направлениям можно отнести создание диэлектрических, проводящих и полупроводниковых нанопокровов для электроники, микро- и нанoeлектромеханических систем. При этом именно в электронике можно ожидать наиболее быстрое практическое использование систем «ядро–оболочка», например в рамках совершенствования планарной технологии интегральных схем.



Активно развиваются в последние годы и, безусловно, будут прогрессировать в перспективе работы по созданию альтернативных источников энергии: суперконденсаторы на основе носителей с развитой удельной поверхностью; элементы солнечных батарей, в том числе гибких, когда в качестве матрицы используют полимерную пленку с нанесенными функциональными нанопокрывтиями.

Возможность в широких пределах регулировать состав и строение поверхности дисперсных, в том числе пористых материалов, волокон позволит развивать в дальнейшем такие направления в материаловедении, как создание сенсорных датчиков, гетерогенных катализаторов, средств по адресной доставке лекарств в организме человека. При этом, особенно в последнем примере, должно серьезное внимание уделяться изучению отрицательного влияния наноразмерных объектов на здоровье человека и на окружающую среду.

Важным и весьма перспективной представляется разработка гибридных органо-неорганических структур, включающих в качестве ядра или оболочки органические компоненты. Такие системы найдут применение в уже упоминавшихся гибких элементах солнечных батарей, а также при конструировании гибких электролюминесцентных систем, разработке электретных материалов нового поколения, для улучшения взаимодействия поверхности неорганического наполнителя с полимерной матрицей.

Важное направление, связанное с созданием биосовместимых материалов, имплантатов неразрывно связано с созданием гибридных систем «ядро–оболочка» и будет активно развиваться в последующие годы.

Имеющиеся в настоящее время результаты позволяют сделать вывод, что и в среднесрочной перспективе системы «ядро–оболочка» найдут применение при создании нового поколения магнитных, оптических материалов.

Вклад в развитие мембранных материалов и изделий процессов формирования на их поверхности функциональных покрытий, позволяющих регулировать как транспортные характеристики, так и функциональные свойства (каталитические, сорбционные) указанных носителей, экспериментально обоснован в последние годы и получит дальнейшее развитие в твердофазном материаловедении.

Не вызывает сомнений перспективность применения химических нанотехнологий при получении функциональных покрытий для регулирования свойств оксидных и бескислородных керамических материалов, при получении композитов на основе наполнителей с модифицированной поверхностью.

Учитывая ситуацию с импортом, в ближайшие годы будут активно развиваться НИОКР, направленные на разработку и создание отечественного технологического оборудования по производству систем «ядро–оболочка», а также на создание новых видов прекурсоров на основе элементарноорганических соединений. Без решения указанных задач не удастся осуществлять серьезные и крупномасштабные внедрения материалов вида «ядро–оболочка».

Учитывая широкий спектр материалов, которые можно синтезировать по схеме нанесения структур на поверхность различных носителей, все большее внимание с целью оптимизации режимов синтеза, прогнозирования состава и свойств целевых продуктов находят квантово-химические подходы, компьютерное и математическое моделирование. Безусловно, работы, связанные с применением указанных подходов, будут продолжаться и в дальнейшем.

Каких-либо принципиально новых методов идентификации систем «ядро–оболочка» не ожидается. Основное внимание должно быть уделено развитию неразрушающих методов контроля и проведение исследований в режиме «in situ».

Появление новых твердофазных носителей, таких как фуллерены, углеродные и неорганические нанотрубки, графен, представляет интерес не только фундаментальный, но и практический.

## Литература

1. Прогноз научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 г. Министерство образования и науки РФ. М., декабрь 2013 г. ДМ-П8–5.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Адвисатоса: Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 292 с., ил.

3. Токумицу Э., Такахаси К. Технология выращивания сверхтонких полупроводниковых пленок. Нихон Кэссе Гаккай Си.1986. Т. 28. № 2. С. 124–132.

4. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. М.: Физматлит, 2006. 552 с. 5. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010. 456 с. 6. Блинов Л. М. Физические свойства и применение лентмюровских моно- и мультимолекулярных структур // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1263–1300.

7. Алесковский В. Б. Остовная гипотеза и опыт приготовления некоторых активных твердых тел: Дис. ... д.х. н. Л.: ЛТИ, 1952. 360 с. 8. Алесковский В. Б. // Прикладная химия. 1974. Т. 47. Вып. 10. С. 2145.

9. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. С. 1–142.

10. Virtual project on the history of ALD Publication Plan // <http://aldpulse.com/node/248> or [https://docs.google.com/document/d/1vobjiaBy1T82G-uD6SaTIFuSCon8bZnQgh5\\_d6T19OY/pub#!](https://docs.google.com/document/d/1vobjiaBy1T82G-uD6SaTIFuSCon8bZnQgh5_d6T19OY/pub#!) Next page: from the Publication Plan, related to the Review article

11. MRS Bulletin, November 2011. Vol. 36. № 11 // [www.mrs.org/bulletin](http://www.mrs.org/bulletin)

12. Puurunen Riikka L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum / water process // Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 97. P. 121301–1–121301–52.

13. Miiikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., and Puurunen Riikka L. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends // J. Appl. Phys. 113/ 021301 (2013). Doi: 10.1063/1.4757907.

14. Membranes Prepared via Molecular Layering Method / A. A. Malygin, A. A. Malkov, S. V. Mikhaylovskiy, S. D. Dubrovensky, N. L. Basov, M. M. Ermilova, N. V. Orekhova, G. F. Tereschenko // Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection. Ed. by A. Basile and F. Gallucci. Wiley, 2011. P. 357–369.

15. Малыгин А. А. Нанотехнология молекулярного наслаивания (обзор) // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3–4, апрель. С. 87–100.

16. Malygin A. A. The molecular layering method: progress in science and practical works for creation of functional nanomaterials // Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science. J. P. Blitz and V. M. Gunko (eds.). Springer, 2006. P. 35–44.

17. Дубровенский С. Д., Малыгин А. А. Квантово-химические подходы к идентификации наноструктур, синтезируемых методом молекулярного наслаивания // Росс. хим. журн. 2009. Т. LIII. № 2. С. 98–110.

18. Nicolau Y. F. Пат. 2569427, Франция; Chem. Abstr., 105, 33405a (1986).

19. Толстой В. П., Богданова Л. П., Митюкова Г. В. АС СССР № 1386600, Бюлл. Изобр. (3) 114 (1988), приоритет от 0601.1986.

20. Толстой В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // Успехи химии. 2006. № 2. С. 183–199.

21. Бинниг Г., Рорер Г. Нобелевские лекции по физике — 1986. Сканирующая туннельная микроскопия — от рождения к юности // Успехи физических наук. 1988. Т. 154. Вып. 2. С. 261–272.

22. Неволин В. К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии // Электронная промышленность. 1993. Вып. 3. С. 8–11.

23. Mikhailovskii S. V., Chernov A. S., Mironova E. Yu., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Malygin A. A. Effect of the Composition and Structure of the Surface Layer on the Functional Properties of a Core( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Shell( $\text{VOx}/\text{TiOy}$ ) // Composite Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. № 1. P. 0023–0030. © Pleiades Publishing, Ltd., 2013.

24. Prinz V. Ya. et al. Nanoscale engineering using controllable formation of ultra-thin cracks in heterostructures Microelectronic Engineering 30, 439 (1996).

25. Prinz V. Ya. et al., Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays Physica E6, 828 (2000).

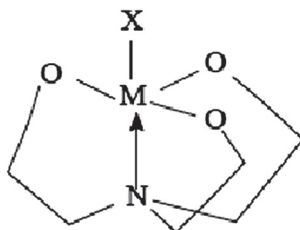
# Т. А. Кочина

## Новые биоактивные, керамические, стеклообразные, полимерные материалы и покрытия

### Металлорганические производные триэтанолamina, обладающие биологической активностью

Одной из важнейших задач фундаментальной химии является изучение природы химической связи. Особый интерес представляют соединения, в которых реализуются неклассические междоатомные взаимодействия. К ним, в частности, относятся органические соединения гипервалентных кремния, германия, олова. Важнейшими представителями соединений этого типа являются силатраны и герматраны — внутримолекулярные трициклические кремниевые и германиевые производные триэтанолamina с общей формулой  $\text{XM}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , где  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ . Эти соединения примечательны тем, что содержат внутримолекулярную координационную связь  $\text{N} \rightarrow \text{M}$ , длина и прочность которой определяются числом и природой заместителей, окружающих центральный атом германия. Связь направлена вовнутрь атанового остова. Именно благодаря трансаннулярной связи  $\text{N} \rightarrow \text{M}$  эти соединения имеют уникальную трициклическую «атрановую» структуру.

Основы химии силатранов, герматранов и других соединений гипервалентных кремния и германия были заложены академиком М. Г. Воронковым. С его при-

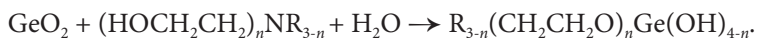


ходом в наш институт (2003) исследования в этой области начали активно проводиться в лаборатории кремнийорганических соединений и материалов. В состав атранов входят фрагменты этаноламина —  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , участвующего в метаболизме многих живых клеток и являющегося составной частью фосфолипидов (кефалины, лецитин, фосфатидилсерин и др.), гормонов (дофамин, адреналин, норадреналин, серотонин), нейромедиаторов (глицин, гистамин, ацетилхолин, анандамид, аспарат). Однако физиологическая активность силатранов (и их аналогов) существенно превосходит активность исходных этаноламинов и определяется их атрановой (квазиатрановой) структурой и характером заместителя у атома кремния. Всесторонние фармакологические и биохимические исследования силатранов показали, что эти соединения обладают широким спектром биологического действия. Биологическую активность силатранов  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiR}$  связывают с наличием у них донорно-акцепторной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ , приводящей к образованию необычной компактной трициклической структуры и высоким (5–10 D) дипольным моментом их молекул.

За счет образования водородных связей липидов и белков с атомами кислорода и диполь-дипольного взаимодействия происходит хемосорбция молекулы силатрана на поверхности клеточных мембран, а затем и проникновение силатрана или его метаболитов в саму клетку. Все это позволило рекомендовать силатраны в качестве лекарственных средств, в частности адаптогенов и иммуномодуляторов, противоопухолевых средств, пилотропных препаратов и др.

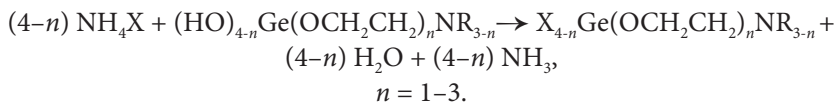
В отличие от всесторонне изученных силатранов, уже нашедших широкое применение в медицине и сельском хозяйстве, герматранам уделено значительно меньшее внимание. Тем не менее эти соединения вызывают большой интерес, поскольку они являются изоструктурными аналогами силатранов и также обладают специфической биологической активностью. Не меньший интерес вызывают малоизученные бициклические германиевые производные диэтанолamina, названные квазигерматранами  $\text{XYM}(\text{OCH}_2\text{OCH}_2)_2\text{NR}$ , а также их моноциклические аналоги  $\text{XYZMOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$  — гипогерматраны, которые также содержат внутримолекулярную координационную

связь N→Ge. Природа заместителей у центрального атома М, как уже отмечалось, в основном определяет специфику химических свойств и биологической активности герматранов. Используя различные заместители у атома германия, а также варьируя число циклов в атране, можно получить герматраны с различного рода биологической активностью. Получению и изучению структуры и свойств новых герматранов и их квази- и гипоаналогов, перспективных для использования в медицине и сельском хозяйстве, посвящены исследования последних лет в этой области, проводимые в лаборатории кремний-органических соединений и материалов. Были синтезированы представители этого класса соединений, содержащие у атома германия гидроксильную группу (HO)<sub>4-n</sub>Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NR<sub>3-n</sub> — герматранол (*n* = 3), квазигерматранол (*n* = 2) и гипогерматранол (*n* = 1). В основу синтеза была положена реакция диоксида германия с соответствующими этаноламинами:



Была изучена кристаллическая и стереоэлектронная структура гидроксипроизводных герматрана, квазигерматрана и гипогерматрана, а также изучена зависимость частот валентных колебаний связей N→Ge, Ge–O Ge–X от числа гидроксильных групп у атома германия. Как и в случае силатранов, полиэдр германия в молекулах герматрана и квазигерматрана имеет искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию и Ge выходит из плоскости экваториальных атомов кислорода на 0,18 (герматранол) и 0,17 Å (квазигерматранол). Длина координационной связи N→Ge уменьшается при переходе от герматранола (2,142Å) к квазигерматранолу (2,124Å).

Гидроксилсодержащие герматраны были переведены в герматраны с высоко электроотрицательными заместителями. В основу метода получения Ge-замещенных герматранов XGe(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N и их квази- X<sub>2</sub>Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NR и гипоаналогов X<sub>3</sub>GeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> была положена обменная реакция соответствующих герматранолов с солями аммония. Эта реакция резко отличает герматранолы от их кремниевых аналогов, которые в этих и измененных условиях с солями аммония не реагируют. Это указывает на то, что герматранол является основанием, а силатранол, напротив, слабой OH-кислотой.



Этим путем были впервые получены соединения с  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{SCN}, \text{CO}_3, \text{SO}_4$ .

Выходы синтезированных герматранов составили 70–95%. Примечательно, что как в водной среде, так и в ацетонитриле их выходы оказались практически одинаковыми, что свидетельствует об их гидролитической устойчивости.

Квантово-химическим и спектральными методами было изучено влияние числа электроотрицательных заместителей у атома германия на длину и прочность координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$  на примере молекул 1-фторгерматрана  $\text{FGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{N}$ , 1,1-дифторквизигерматрана  $\text{F}_2\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{NH}$  и 1,1,1-трифторгипогерматрана  $\text{F}_3\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{NH}_2$ . Для сравнения были рассмотрены изоструктурные молекулы, в которых все атомы фтора замещены на атомы водорода. Из полученных результатов видно, что увеличение числа атомов фтора у атомов германия (соответственно уменьшение числа координационных циклов) существенно сокращает длину связи  $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$  (2,33, 2,28, 2,21 Å соответственно), а следовательно, повышает ее прочность. В противоположность этому замена всех атомов фтора на атомы водорода приводит к значительному ослаблению координационной связи при переходе от трициклического к моноциклическому аналогу (2,42, 2,69, 2,96 Å соответственно). Об увеличении прочности координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$  при переходе от трициклического к моноциклическому соединению также свидетельствуют значения частот валентных колебаний координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$  1-фторгерматрана, 1,1-дифторквизигерматрана и 1,1,1-трифторгипагерматрана, которые равны 228, 247 и 278  $\text{cm}^{-1}$  соответственно.

Антифунгальная активность синтезированных герматранов с электроотрицательными заместителями у атома германия была исследована на культурах *Alternaria alternata* и *Aspergillus niger* из коллекции кафедры технологии микробиологического синтеза Санкт-Петербургского государственного технологического института (ТУ). *Alternaria alternata* — самый распространенный вредитель сельскохо-



злейственных культур (погибает до 40% урожая). Биоцидное действие на указанную культуру оказывают фторпроизводные герматранов, квази- и гипогерматранов.

*Aspergillus niger* — способен вызывать тяжелейшие отравления людей и в то же время его штаммы применяются для производства лимонной кислоты и сахаристых веществ. Наличие специфической биологической активности у герматранов, зависящей от природы заместителя у атома германия, позволяет достигнуть либо эффекта стимулирования, либо подавления роста культуры в зависимости от задачи.

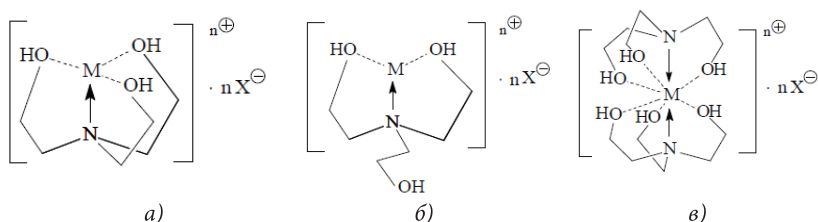
Синтезированные герматраны также отличаются сильным антиоксидантным и адаптогенным действием на животных и человека. Таким образом, эти соединения можно рассматривать как эффективные профилактические средства для предотвращения вредного влияния окружающей среды на организм человека и других млекопитающих.

В целом имеющиеся экспериментальные данные указывают, что металлатраны (силатраны и герматраны) перспективны для создания новых адаптогенов, иммуномодуляторов, лекарственных средств, антидотов и биологически активных добавок.

Большие возможности для повышения потенциала биологических свойств атрановых соединений открывает введение в их состав микробиоэлементов Zn, Mn, Cu, Co, Ni и др., так называемых «металлов жизни», которые организм может принимать из окружающей среды в виде растворимых соединений. Это возможно только в случае комплексных соединений этих металлов с органическими лигандами, поэтому в лаборатории начали проводиться исследования, направленные на разработку методов получения и изучение свойств и биологической активности гидрометаллатранов.

Гидрометаллатраны представляют собой ионные соединения триэтанолamina  $N(CH_2CH_2OH)_3$  или его аналогов  $R_{3-n}N(CH_2CH_2OH)_n$  с солями металлов  $MX_n$  (рис. 1).

Соединения этого типа служат биодоступными донорами микроэлементов, прекурсорами металлоферментов, т.к. обладают более высокой проницаемостью через клеточные мембраны, чем неорганические соединения.



**Рис. 1.** Структура гидрометаллатрана (а); квазигидрометаллатрана (б); гидрометаллатранов типа «sandwich» (в).  $M = \text{Mg, Co, Zn, Ni}$  и др.,  $X =$  анион кислоты

## Покрывтия на основе кремнийорганических связующих

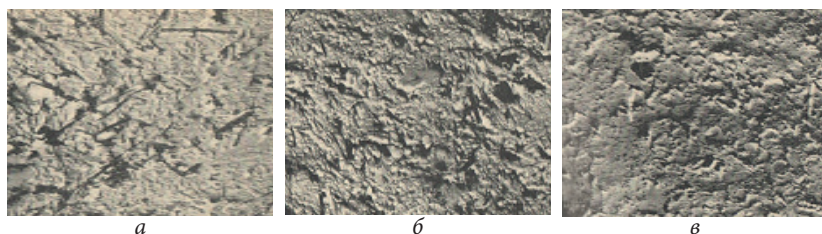
### Органосиликатные покрытия

В лаборатории кремнийорганических соединений и материалов проводятся также исследования по разработке органосиликатных композиций для создания защитных покрытий многофункционального назначения. Органосиликатные композиции представляют собой суспензии тонко диспергированных слоистых гидросиликатов (мусковита, хризотилового асбеста, талька и др.) и оксидов металлов (например, хрома, титана, цинка, циркония, вольфрама, ванадия) в среде растворов полиорганосилоксанов с разветвленным строением молекул (полимерное связующее). После отверждения такая композиция образует единую пространственно сшитую структуру, которая может рассматриваться как система тонких полимерных пленок, фиксированных между частицами остальных компонентов. При изучении процессов отверждения материалов было показано, что формирование покрытий из органосиликатных композиций возможно как при горячем, так и холодном отверждении, что особенно важно при нанесении покрытий на поверхности, имеющие большую площадь.

Органосиликатные покрытия отличаются коррозионной стойкостью, термо- и химической стойкостью, длительным временем защитного действия (до двадцати лет и более), высокой адгезией к

металлическим и неметаллическим поверхностям. При этом химическую стойкость и весь комплекс свойств, обеспечивающих надежное применение покрытий для атмосферостойкой и антикоррозионной защиты в тех или иных агрессивных средах, можно целенаправленно варьировать за счет рационального выбора полимерной основы, силикатов и оксидов.

Уникальность органосиликатных композиций, которые переходят при высокотемпературной термообработке ( $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) из органополимерного в неорганический материал без нарушения своей целостности и проявляют адгезию к подложке, не имеет аналогов в мировом материаловедении.



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии поверхности органосиликатного покрытия из композиции полидиметилфенилсилоксан — хризотилковый асбест —  $\text{Co}_3\text{O}_4$  после термообработки при  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а),  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б) и  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в)  $\times 8000$

Это — характерная особенность органосиликатных материалов, отличающая их от других полимерных композиционных материалов, поэтому они превосходят по теплостойкости (при длительной эксплуатации) все известные органополимерные покрытия. Например, теплостойкость эпоксидных покрытий составляет  $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температурные пределы эксплуатации фторопластовых покрытий от  $-60$  до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Органосиликатные покрытия имеют преимущество и перед неорганическими эмалями, поскольку последние имеют высокую температуру формирования (минимум на  $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  выше температуры эксплуатации). При этом существует необходимость точной подгонки КТР эмали под КТР подложки. У органосиликатных покрытий температура отверждения на  $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже допустимой температуры эксплуата-

ции. Сравнительно высокое относительное удлинение позволяет использовать одну и ту же композицию к различным подложкам. Оно же обеспечивает стойкость покрытий к резкому изменению температуры.

Применение органосиликатных покрытий в различных отраслях народного хозяйства (строительство, машиностроение, приборостроение и т.д.) весьма разнообразно и позволяет решить такие важные технические задачи как

- защита от коррозии металлических конструкций, технологического и энергетического оборудования;
- атмосферостойкая декоративная окраска зданий;
- защита от коррозии закладных и соединительных деталей в конструкциях крупнопанельного домостроения;
- термовлагоэлектроизоляционная защита различных изделий радиоэлектронной промышленности;
- получение высоконагревостойких герметизирующих паст, стеклопластиков, гибких электроизоляционных лент, вакуумных клеев с пониженной газопроницаемостью;
- защита от обледенения и коррозии металлоконструкций, эксплуатирующихся в жестких климатических условиях.

Возможность холодного формирования органосиликатных покрытий значительно расширила область их применения, в частности для декоративной окраски фасадов зданий, для защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии, защиты трубопроводов различного назначения, сварных швов и околосварной зоны монтажных соединений.

Особое внимание уделяется органосиликатным композициям, применяемым в качестве противокоррозионных тепло- и радиационностойких покрытий в атомной энергетике. Объекты атомной энергетики (элементы атомных реакторов, контейнеры для транспортировки отработанного топлива, могильники, стены и потолки служебных помещений, вентиляционные системы и др.) предъявляют повышенные требования к конструкционным материалам и покрытиям. Они должны одновременно обладать радиационной стойкостью (не ниже  $10^6$  рад), легко дезактивироваться, быть противокоррозионными, термостойкими, стойкими к специфическим агрессивным средам и иметь срок службы не менее трех лет. В результате целенаправленной

разработки были получены радиационностойкие защитные и электроизоляционные органосиликатные композиции, стойкие в условиях нейтронного облучения в паровоздушной среде действующего реактора при потоке нейтронов от  $10^{21}$  ( $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) до  $10^{14}$  ( $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 10–20 тысяч часов. Эпоксидные покрытия устойчивы лишь около 3000 ч при  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  и потоке нейтронов  $10^{14}\text{н/см}^2$ .



Рис. 3. Применение покрытий холодного отверждения



Рис. 4. Органосиликатные композиции для атомной энергетики

Органосиликатные композиции были использованы для защиты элементов атомных реакторов на ЛАЭС и других атомных станциях, для окраски контейнеров для транспортировки отработанного топлива, для окраски поверхности могильника радиоактивных отходов Северо-Западного региона.

В настоящее время ведутся исследования по разработке органо-силикатных композиций для создания покрытий нового поколения с улучшенными свойствами, которые позволят использовать их в решении различных задач, в том числе в атомной энергетике, предъявляющей специальные требования к конструкционным материалам и покрытиям. Для этого, в частности, в органо-силикатные композиции в качестве активных добавок вводятся одно- и двухзамещенные алюмофосфаты ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ ) и цинкванадийфосфатное, цинкборатное и выпускаемое промышленностью алюмоборосиликатное (с добавкой плавня) стекло. Это позволяет повысить термостойкость органо-силикатных покрытий до  $800^\circ\text{C}$  и стойкость к термоудару от  $800^\circ\text{C}$  до  $-60^\circ\text{C}$ . Использование в качестве слоистого гидросиликата талька придает поверхности покрытий антифрикционные свойства, что значительно облегчит их отмываемость и дезактивацию. Все компоненты ОСК имеют хорошую радиационную устойчивость.

Покрытия на основе органо-силикатофосфатных композиций были удостоены «Золотой медали» и диплома I степени в конкурсе «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года» в рамках Петербургской технической ярмарки (2014) и «Серебряной медали» на XVIII Московском международном Салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед» (2015).

## **Хемосорбированные гидрофобные и органофильные покрытия**

В ИХС РАН разработаны хемосорбированные нанослойные кремнийорганические покрытия, защищающие поверхность стекла от вредного воздействия воды. Механизм образования защитной гидрофобной пленки на поверхности стекла основан на взаимодействии

легко гидролизующихся кремнийорганических мономеров типа  $\text{RSiX}_3$  или  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  с влагой, всегда находящейся в окружающем воздухе и на любой поверхности, и с самой поверхностью стекла. В результате такого взаимодействия поверхность стекла покрывается стойкой химически фиксированной полисилоксановой пленкой толщиной от 10 до  $300\text{\AA}$ , что соответствует слою, содержащему в поперечном сечении от одной до нескольких десятков молекул. Пленка не смывается ни органическими растворителями, ни кипящей водой. Ее можно удалить лишь механическим способом или действием концентрированных кислот или щелочей. Пленка устойчива в широком диапазоне температур (от  $-200$  до  $+300$  °С), к действию окислителей, света, времени и других факторов. Если в качестве мономеров использовать соединения, содержащие не гидрофобную, а органophilную группу  $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$  (где Y — органophilная группа  $\text{Y} = \text{H}_2\text{N}$ ,  $\text{R}_2\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$  и др.), способную химически взаимодействовать с различными органическими соединениями, то образующаяся на стекле пленка будет химически сорбировать органические соединения. Обработка растворами таких мономеров неорганических соединений, в частности стекла, приводит к образованию химически связанного с поверхностью адгезивного покрытия за счет образования связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ . Сохраняющиеся в этом покрытии группировки  $\text{Y}(\text{CH}_2)_n$  обеспечивают ему возможность реагировать с различными соединениями (полимерами, биологически активными веществами, металлосодержащими и активными красителями).

## Достижения и перспективы развития работ по стеклокерамическим покрытиям

Работы по синтезу стеклокерамических высокотемпературных материалов и покрытий для защиты от окисления углеродных материалов, а также для упрочнения поверхности пористых оксидных материалов проводились под руководством заведующего лабораторией физической химии высокотемпературных покрытий д.х.н. А. А. Аппена до 1979 г.

Развитие энергетики, в частности атомной, металлургии, космонавтики, авиастроения тесно связано с решением задачи создания новых материалов конструкционного назначения для работы в экстремальных условиях — при высоких и сверхвысоких температурах в агрессивных средах и при эрозионных воздействиях. Исследователи и материаловеды решают эту сложную задачу либо совершенствуя имеющиеся конструкционные материалы путем их легирования, оптимизации структуры, создания композиций сложного состава, либо формируя на поверхности материалов функциональные защитные покрытия. Это одно из самых перспективных направлений, реально обеспечивающих надежную работу оборудования и аппаратов в жестких условиях эксплуатации.

### **Формирование стеклокерамических покрытий из специально сваренного стекла и наполнителя**

На первом этапе разработки жаростойких композитов и покрытий на графит и другие неметаллические материалы в качестве матрицы использовались специально сваренные стекла разных составов, а в качестве наполнителей — различные тугоплавкие соединения. Формирование покрытий проводили в инертной среде на подложке из графита. Рабочая температура данных стеклокерамических покрытий на углеродный материал не превышает 1650 °С из-за размягчения стеклофазы при более высоких температурах.

В результате были получены следующие покрытия:

- Стеклокерамическое покрытие М-46 для защиты от окисления теплозащитного углерод-углеродного композиционного материала «Травимол» при высоких температурах. Покрытие использовано на орбитальном корабле «Буран» для защиты от окисления носа фюзеляжа и кромок крыльев (*полет Бурана — 1988 г.*).
- Стеклокерамическое покрытие для защиты поглощающих элементов из боридного сплава БС15-3 регулирующих стержней ядерного реактора-преобразователя «Ромашка» от окисления и контактного взаимодействия с жаропрочным сплавом ЭИ-435 при высоких темпе-



ратурах. Реактор позволил впервые осуществить прямое преобразование ядерной энергии в электрическую.

- Стеклокерамическое покрытие для авиационной промышленности, которое позволило повысить рабочую температуру свечей зажигания до 650 °С (вместо 450 °С).

- Силикатно-глазурное покрытие, изолирующее боковую поверхность пористой периклазовой керамики от проникновения воздуха в условиях работы МГД-генератора. Испытания в ИВТ АН СССР в 1974 г. на газодинамическом стенде при воздействии высокотемпературного и сверхзвукового газового потока в условиях пористого охлаждения показали, что покрытие обладает необходимой газонепроницаемостью и вполне удовлетворительной термостойкостью.

- Черные стеклокерамические покрытия на натуральных изделиях (плитки из кремнеземистых волокнистых материалов, а также из монокристаллов нитрида кремния размером 150×150 мм) для теплоизоляции многоразовых космических систем. Они выдержали 10-кратные односторонние тепловые испытания на стенде по режиму 20 = 1200 °С.

### **Многослойные покрытия, сформированные в инертной среде, не содержащие стеклофазы при синтезе**

На втором этапе работы для повышения температуры службы жаростойких покрытий были использованы металлы (Ti, Zr, Hf, Mo, Ta, Re, W), оксиды ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ), бескислородные тугоплавкие соединения ( $\text{SiC}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ). Формировали двухслойные покрытия в инертной среде при температуре 1900 °С в защитных контейнерах из молибдена. В результате для защиты углеродного материала от выгорания в воздушной среде при температурах выше 1650 °С наиболее перспективными составами покрытий оказались покрытия на основе  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  и  $\text{ZrB}_2$  благодаря образованию стабильных оксидных фаз в поверхностном слое покрытий (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Характеристика образцов из углерод-углеродного материала с покрытиями после термообработки

№	Покрытие	Условия термообработки				Степень выгорания углерода, %
		Аргон, 1900 °С, 15 мин		Воздух, 1400 °С, 1 ч		
		цвет	пористость	цвет	пористость	
1	-	—	—	—	—	40
2	Zr-ZrO <sub>2</sub>	с.	м. п.	с.	м. п.	5,0
3	Zr-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	сиреневый	м. п.	с.	м. п.	3,5
4	Hf-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	сиреневый	м. п.	с.	м. п.	1,2
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	сиреневый	м. п.	с.	м. п.	0
6	HfO <sub>2</sub>	с.	м. п.	с.	м. п.	2,8
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	с.	м. п.	с.	м. п.	7,0
8	ZrO <sub>2</sub> -Si	с.	п.	с.	м. п.	5,0
9	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	с.	п.	с.	м. п.	2,3
10	MoSi <sub>2</sub> -Mo(Si, Al) <sub>2</sub>	с.	б. п.	с.	б. п.	0,4
11	ZrB <sub>2</sub> , MoSi <sub>2</sub>	с.	п.	с.	б. п.	0
12	ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	с.	п.	с.	б. п.	0
13	ZrB <sub>2</sub> , SiB <sub>4</sub>	с.	п.	с.	б. п.	0

С — серый, м.п. — малопористый, б.п. — беспористый, п — пористый

## Покрытия с реакционным образованием стекломатрицы

На третьем этапе были опробованы различные системы, формирующиеся в воздушной среде с реакционным образованием стекломатрицы. В качестве исходных компонентов были использованы бор- и кремнийсодержащие соединения (бориды циркония, титана, гафния, кремния, кремний, диоксид кремния, карбид кремния, нитрид кремния, дисилицид молибдена, дисилицид титана). Покрытия наносили по специальной технологии на воздухе. При термообработке покрытия имели беспористый остеклованный поверхностный слой, защищающий от дальнейшего окисления исходные компоненты и графит.

**Таблица 2.** Внешний вид образцов из углерод-углеродного материала с покрытиями после обработки при 2000 °С в пламени кислородно-водородной горелки

№ образца	Покрытие	Внешний вид образца после термообработки		
		1 мин	3 мин	30 мин
1	ZrB <sub>2</sub>	Серый,	—	—
2	ZrB <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	пористый	—	—
3	ZrB <sub>2</sub> -B	«	—	—
4	ZrB <sub>2</sub> -Si, B	«	—	—
5	ZrB <sub>2</sub> -SiB <sub>4</sub>	Серый, бес-	—	Серый, бес-
6	ZrB <sub>2</sub> -оксиды Fe, Co, Ni, Cr	пористый	Серый, бес-	пористый
7	ZrB <sub>2</sub> —	«	пористый	—
8*	MoSi <sub>2</sub> - (Mo+Si+Al) *Температура испытания 1800 °С	Темно-серый, пористый	—	—
		Серый, пористый	Серый, пористый	—
		Темно-серый, беспористый	Темно-серый, беспористый	—

**Примечание.** В таблице отражен результат поиска материалов, имеющих беспористую поверхность после высокотемпературной обработки.

Бориды переходных металлов, в частности борид титана и циркония, являются перспективными материалами для использования в различных областях современной техники при экстремально высоких температурах. Введение в состав исходных смесей кремний-содержащих соединений позволяет получить при термообработке в воздушной среде композиты с реакционно-сформированной аморфной (стекловидной) матрицей. Комплексное решение проблемы получения композитов с оптимальными свойствами — высокой жаростойкостью, химической устойчивостью, хорошими механическими характеристиками — подразумевает изучение влияния соотношения исходных компонентов, режима их синтеза, дисперсности на эти свойства. Использование термогравиметрического, рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и химического методов анализа

позволило изучить механизм и кинетику реакций, протекающих при термообработке исходных компонентов.

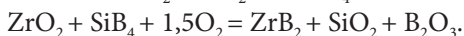
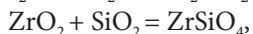
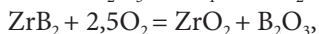
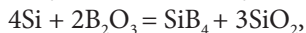
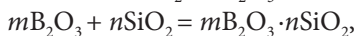
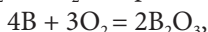
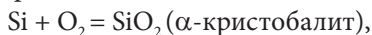
Одна из последних разработок — состав покрытия на основе состава  $ZrB_2-Si-B$ . Покрытия наносили на графит марки ГМЗ, имеющий пористость 17–20%, зольность 0,01–0,03% и повышенные прочностные свойства. Это малозольный материал широкого назначения. Он применяется в качестве нагревателей, тиглей, деталей ядерных реакторов. Покрытия были получены по шликерно-обжиговой технологии. Составы исследованных композиций представлены в табл. 3.

Таблица 3. Составы исследованных композиций

	Содержание, масс./мол. %		
	Si	B	$ZrB_2$
1	70/47,3	30/52,7	—
2	70/49,1	—	30/50,9
3	70/27,0	10/11,6	20/61,4

Покрытые образцы подвергали термообработке на воздухе по следующему режиму: образцы помещали в печь при 1000 °С, затем нагревали до 1300 °С со скоростью 10 град/мин и выдерживали при этой температуре в течение 15 мин.

Основываясь на данных РФА (табл. 4), можно предположить протекание следующих реакций:

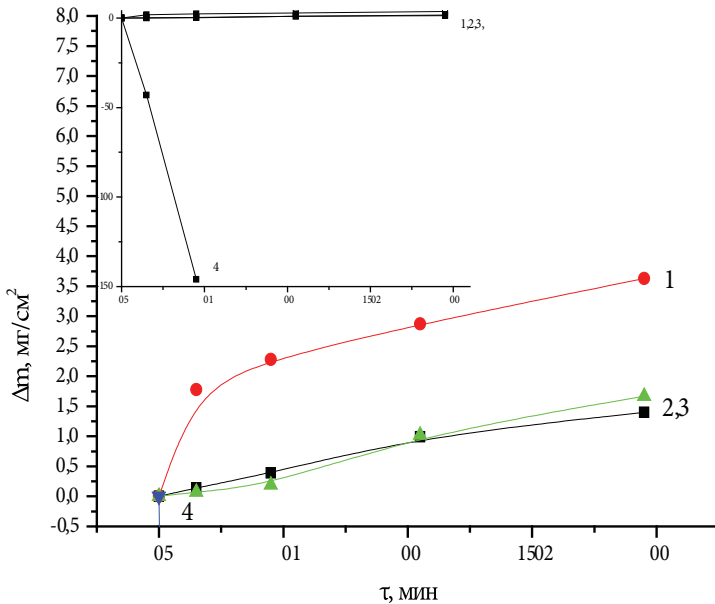


В работе показана эффективность предложенного подхода к решению современных задач, связанных с получением жаростойких материалов и покрытий, в основу которого положено окисление исходных компонентов в воздушной среде при повышенных температурах,

приводящее к образованию стеклообразующего расплава, капсулирующего кристаллические компоненты.

**Таблица 4.** Кристаллические фазы на поверхности покрытий на графите после формирования по режиму от 1000 °С до 1300 °С со скоростью 10 °С/минут +1300 °С 15 минут

Состав	Кристаллические фазы после термообработки			
1	Si	SiB <sub>4</sub>	—	—
2	Si	—	ZrO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>
3	Si	SiB <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>



**Рис. 5.** Кинетические кривые окисления образцов графита без покрытия (4) и с покрытиями составов 1–3 при 1300 °С в течение 200 минут (цифры 1–3 у кривых — номера составов (табл. 3))

За разработку жаростойких стеклокерамических наноструктурированных материалов и покрытий на основе бор- и кремнийсодержа-

щих соединений для защиты графита от окисления авторы получили диплом I степени с вручением золотой медали.

По материалам разработки «Способ получения защитного покрытия и состав шихты для защитного покрытия» получен патент № 2471751.

Результаты исследований служат основой создания новых жаростойких материалов, формируемых в воздушной среде, из тугоплавких, но не стойких к окислению боридов переходных металлов. Синтез указанных композитов на поверхности ряда неорганических материалов в виде тонкого слоя, таких как пористые оксиды алюминия и кремния, а также графит, позволяет дать прогноз относительно их использования в качестве защитных покрытий, упрочняющих эти материалы или защищающих их от окисления.

В перспективе планируется с целью обеспечения энергетической выгоды и удешевления технологии проводить работы по модифицированию базовых составов высокоактивными неорганическими соединениями для создания защитных термостойких стеклокерамических покрытий. Представляется также целесообразным проводить синтез не только однослойных, но и многослойных (пакетных) покрытий.

## Заключение

На сегодняшний день крайне актуально создание новых материалов (для медицины, микробиологии, защитные покрытия, биодобавки и т.д.) с ярко выраженной бактерицидной активностью. Одним из путей решения этой проблемы является дизайн новых экологически безопасных атрановых соединений, обладающих бактерицидной активностью за счет наличия в структуре соединения биологически активной карбоновой кислоты, эссенциального металла в ионной форме (Zn, Co, Cu, Ag) и биогенного триэтанолamina. Таким образом, дизайн подобных соединений и их дальнейшее исследование внесет существенный вклад не только в развитие фундаментальной элементоорганической и координационной химии, но и позволит создать новые материалы, перспективные для использования в различных

областях науки и техники. Кроме ИХС РАН, исследования в области получения и изучения строения металлорганических комплексов этаноламинов ведутся также в других ведущих институтах — как в России, так и за рубежом (Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН; India, National Institute of Technology and Guru Nanak Dev University; Portugal, Lisbon, Centro de Quimica Estrutural и др.).

Разработанные в ИХС РАН органосиликатные покрытия отличаются коррозионной стойкостью, термо- и химической стойкостью, длительным временем защитного действия (до двадцати лет и более), высокой адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям. При этом химическую стойкость и весь комплекс свойств, обеспечивающих надежное применение покрытий для атмосферостойкой и антикоррозионной защиты в тех или иных агрессивных средах, можно целенаправленно варьировать за счет рационального выбора полимерной основы, силикатов и оксидов.

Наноструктурированные стеклокерамические покрытия, формирующиеся на воздухе и обладающие способностью к самозалечиванию в случае образования дефектов при термоциклировании, разработаны для защиты углеродных и оксидных материалов, используемых в ряде областей промышленности (авиакосмическая, металлургия, энергетика, электроника и др.).

## Литература

1. Ignatyev I., Kochina T., Voronkov M., Sundius T. Bonding in germatranyle and germatranes // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2007. Vol. 692. P. 5697–5700.

2. Воронков М.Г., Кочина Т.А., Игнатьев И.С., Вражнов Д.В. Квантово-химическое исследование стереоэлектронного строения 1-фторсилатрана, 1,1-дифторквазисилатрана, 1,1,1-трифторгипосилатрана и образующихся из них катионов // *Журнал общей химии*. 2010. Т. 80. Вып. 11. С. 1810–1818.

3. Воронков М.Г., Кочина Т.А., Гарабаджи А.В. [и др.] Влияние силатранов, герматранов, протатранов и триэтаноламина на жизнедеятельность микроорганизмов // *Доклады Академии наук*. 2011. Т. 439. № 1. С. 838–840.

4. Воронков М. Г., Кочина Т. А., Елисеев Г. С. Герматранильные производные биологически активных карбоновых кислот // Физика химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 921–925.

5. Воронков М. Г., Кочина Т. А., Корлюков А. А. [и др.] Герматраны и их квази- и гипоаналоги с высокоэлектроотрицательным заместителем у атома Ge // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 5. С. 987–993.

6. Kochina T., Ignatyev I., Samokhin G., Lopez Gonzalez J. J., Voronkov M. G. Vibrational spectra and electronic structure of germatranols (HO)<sub>4</sub>nGe(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NR<sub>3-n</sub> (R = H; n = 1–3) with transannular Ge... N bonding. // Journal of Organometallic Chemistry. 2013. Vol. 747. P. 62–68.

7. Ignatyev I. S., Kochina T. A., Avroin V. V., Gurzhiy V. V., Fundamensky V. S. Molecular and crystal structure of 2-phenyl-2-hydro-6-methyl-1,3-dioxo-6-aza-2silacyclooctan // J. Molecular Structure. 2015. P. 169–173.

8. Буслаев Г. С., Воронков М. Г., Зеленин А. К. Паро- и водопроницаемость и влагопоглощаемость органосиликатных покрытий // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 639–645.

9. Буслаев Г. С., Кочина Т. А. Исследование термостарения органосиликатного материала ОС-92–03 // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 957–960.

10. Воронков М. Г., Кочина Т. А. Хемосорбированные защитные кремнийорганические покрытия на поверхности стекла // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 1. С. 4–13.

11. Буслаев Г. С., Кочина Т. А. Оргносиликатная композиция для антикоррозионного, теплостойкого электроизоляционного покрытия и клея для глиноземных керамических материалов. Патент РФ № 2520481. 2014.

12. Коловертнов Д. В., Баньковская И. Б. Кинетика окисления композиции борид циркония-карбид кремния // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 3. С. 434–441 [Glass Phys. Chem., 2015. Vol. 41. № 3. P. 324–328].

13. Баньковская И. Б., Коловертнов Д. В., Васильева И. А. Способ получения защитного покрытия и состав шихты для защитного покрытия. Патент № 2471751 зарег. 10 янв. 2013 г.

14. Баньковская И. Б., Коловертнов Д. В. Влияние режима термообработки на состав и структуру композитов и покрытий в системе борид циркония — карбид кремния // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 816–828 [Glass Phys. Chem. 2013. Vol. 39. № 5. P. 579–588].

15. Баньковская И. Б., Сазонова М. В., Коловертнов Д. В. Влияние оксида алюминия на жаростойкость покрытий на основе борид циркония // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 1.



# О. Ю. Голубева

## Химия цеолитов в XXI в.: проблемы, достижения и перспективы

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова на протяжении многих лет являлся флагманом советской науки в области исследования цеолитов и пористых сорбентов. Огромный вклад в развитие мировой науки о цеолитах внес руководитель лаборатории Силикатных сорбентов ИХС РАН д. х. н. Сергей Петрович Жданов и его сотрудники. Без преувеличения можно сказать, что работы Сергея Петровича, выполненные в 70–80-е гг. XX в., имели решающее значение для понимания механизма кристаллизации цеолитов. С. П. Ждановым и его сотрудниками [1–3] были описаны зависимости адсорбционных свойств от особенностей структуры, возможности и регулирования структуры и химического состава цеолитов, а также основные методы структурно-химического модифицирования кристаллов. С помощью последних, в частности способом dealюминирования цеолитов, были разработаны новые катализаторы. Обобщены данные по адсорбции газов и паров цеолитами.

Коллектив Института химии силикатов продолжает удерживать ведущие позиции в области синтеза и исследования цеолитов, механизмов их кристаллизации и расширения сфер их возможного применения.

Чем же интересны цеолиты?

Природные цеолиты представляют собой водные алюмосиликаты каркасной структуры<sup>1</sup>, имеющие однородные поры молекулярных

---

<sup>1</sup> В настоящее время в лабораторных условиях могут быть получены цеолиты в алюмофосфатных, бериллиевофосфатных и других системах.

размеров. Упрощенная формула цеолитов в оксидной форме может быть записана следующим образом:  $M_{2/n}O-Al_2O_3-xSiO_2-yH_2O$ , где М — обменные катионы. Основной структуры цеолитов является почти правильный тетраэдр  $TO_4$ , где Т — атомы кремния или алюминия (рис. 1). В цеолитах, как и в других алюмосиликатах, алюминий и кремний находятся в тетраэдрической координации по кислороду и изоморфно замещают кремний в общем кремне-алюмокислородном каркасе. Особенностью архитектуры кремне-алюмокислородных каркасов цеолитов является наличие системы регулярных каналов и сообщающихся полостей, способных удерживать ионы, атомы и молекулы веществ, чей размер соответствует размеру свободного пространства. Максимальные размеры каналов и полостей в цеолитах могут достигать 1,0–1,5 нм. Такое строение цеолитов позволяет цеолитам избирательно сорбировать молекулы, например галогенов, компоненты сточных и питьевых вод, т.е. играть роль «молекулярных сит». В дегидратированном состоянии эти минералы сорбируют аммоний, спирт, нитраты и другие вещества. Размеры каналов достаточны для проникновения в них органических молекул и катионов, а суммарный объем их вместе с порами достигает 50%. Ионообменная емкость цеолитов — один из основных параметров, характеризующих их сорбционные и технологические свойства. Максимальная ионообменная емкость соответствует полному замещению одного иона другим во всех кристаллических позициях, что соответствует максимальной сорбционной способности цеолита. Наличие кислотных центров на поверхности цеолитов обуславливает их использование в катализе. Эти свойства цеолитов определяют их широкое применение для очистки питьевых вод, осушки и очистки газов, промежуточных и конечных продуктов органического синтеза в системах катализа, сорбции токсичных веществ в жидких и газовых средах, сорбции радионуклидов, использование их в качестве добавок при производстве цемента, бумаги, а также компонентов удобрительных смесей, дезодорирования животноводческих помещений и др.

В лабораторных условиях могут быть синтезированы аналоги практически всех известных природных цеолитов, а также структуры, не имеющие аналогов в природе.

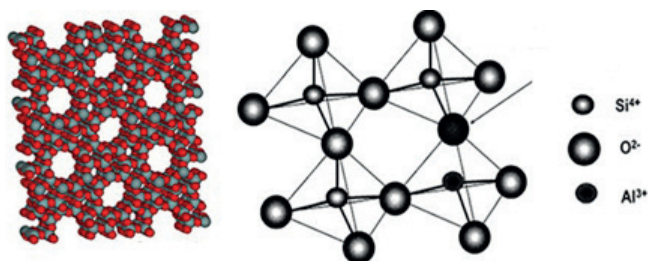


Рис. 1. Структура цеолита на примере клиноптиллолита

Структура цеолитов настолько сложна и разнообразна, что у некоторых исследователей возникают параллели между их строением и строением биологических молекул. Так, уникальная структура цеолита паулингита, длительное время считавшимся самым сложным из всех известных неорганических соединений, вдохновила профессора А. Маккея на исследование под названием «Где гены в паулингите?» [4]. Дело в том, что элементарная ячейка паулингита состоит из нескольких сотен атомов и по своей сложности приближается к биологическим молекулам (рис. 2). Возникло предположение о том, что при правильном математическом подходе можно описать структуру сложных неорганических соединений как комбинацию одномерных цепочек, содержащих некий «ген», являющийся основой дальнейшей конструкции и структурных изменений с формированием целого ряда других структур.

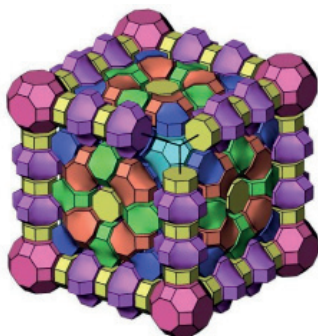
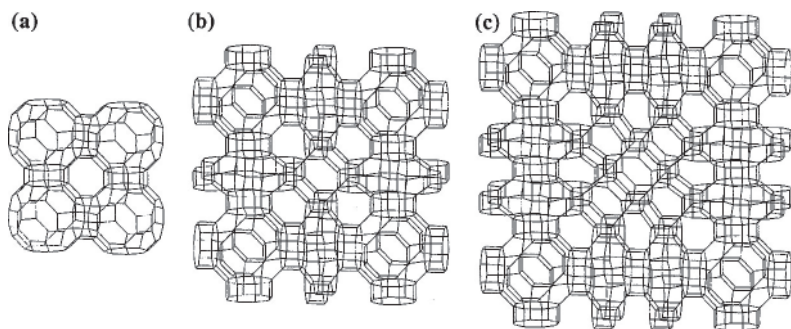


Рис. 2. Структура паулингита

Предположение профессора А. Маккея было развито в работах сотрудников Института химии силикатов РАН [5]. На основании концепции универсального оптимума и основных принципов неорганического гена с использованием клеточного автомата был сконструирован ряд цеолитов, структурно-связанных с паулингитом (рис. 3). В результате была получена новая гипотетическая структура цеолита, названная ИХС-1 (ISC-1). Подтверждением правильности полученного структурного ряда являются недавние работы, в которых этот ряд был продолжен экспериментально, синтетическими цеолитами, по сложности строения следующими за паулингитом [6].



**Рис. 3.** Ряд структурно связанных цеолитов, полученных с использованием клеточного автомата: *a* — Rho, *b* — ИХС-1, *c* — паулингит [6]

Возможность наличия генов неорганических соединений становится еще более интересной в свете исследования проблем синтеза биосистем. При этом используют моделирование биологических систем математическими и физико-химическими методами, а также используют минералы в качестве моделей биологических организмов [7]. В обозримом будущем реальностью должен стать искусственный синтез биологических организмов (витасинтез). Ряд ученых полагают, что к витасинтезу можно подойти от абиогенных структур, в частности от минералов. Кроме того, ряд исследователей [8, 9], рассматривают некоторые минералы — цеолиты и глины — как катализаторы неорганического синтеза биополимеров и своеобразные «воспитатели» белков, а также в качестве информационных матриц,

структурно-функциональных предшественников гена и даже в качестве протогена.

Развитие промышленности и медицины, возможности нанотехнологий поставили новые задачи, которые невозможно решить только с использованием природных материалов, поскольку они характеризуются непостоянством состава и свойств в зависимости от месторождения, наличием примесей. Так, в минеральной фазе помимо цеолитов в породах могут встречаться смектиты, кварц, халцедон, калиевые полевые шпаты. В многотоннажных технологических процессах, где решающее значение имеет стоимость сырья, природные цеолиты продолжают быть востребованными. Однако в случае разработок, где необходимо наличие определенных воспроизводимых характеристик (прежде всего в медицине, катализе), синтез цеолитов выходит на первый план.

Направленный синтез открывает широкие возможности для получения соединений заданных структур и с определенными практически важными характеристиками, такими как пористость, размер частиц, свойства поверхности, ионообменные характеристики.

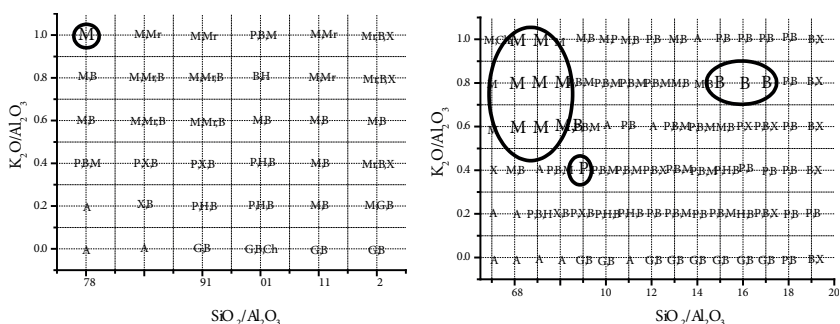
Изменяя условия синтеза, можно получать образцы, отличающиеся соотношением Si: Al, типом вторичных структур и образующие разнообразные пространственные решетки. Несмотря на большое количество накопленного экспериментального материала, в настоящее время так и не выработано подхода, объясняющего существование уже известных цеолитов и одновременно предсказывающего реализацию гипотетических структур. На настоящий момент в базу данных Международной цеолитной ассоциации (IZA) внесены порядка двухсот топологий натуральных и синтетических цеолитов [10, 11], а число предложенных гипотетических топологий еще не синтезированных цеолитов исчисляется миллионами. Получение цеолитов с заданными химическим составом и структурой без посторонних кристаллических и аморфных примесей в наиболее простых условиях остается важнейшей задачей химии цеолитов. «Гидротермальная химия цеолитов все еще остается малоизученной, а накопленный экспериментальный материал противоречив и не систематичен», — отмечал С. П. Жданов еще в 1968 г. [1]. К сожалению

нию, это утверждение остается по-прежнему актуальным и на сегодняшний момент.

Вопреки предпринятым усилиям объяснить синтез цеолитов и предсказать его результаты, найти однозначную взаимосвязь между образующимися структурами и множеством исходных переменных параметров, добиться однозначных воспроизводимых результатов в этой области так и не удалось вследствие сложности механизма синтеза. На одном из этапов развития исследований, посвященных синтезу цеолитов, казалось, что правильный подбор структуронаправляющего агента, или темплата, в качестве которых обычно используют органические соединения, позволит осуществить синтез цеолитов заданных структур. Однако прямой зависимости между формой и размером структуронаправляющего агента и структурой получаемого цеолита для всех топологий цеолитов так и не было выявлено. В связи с этим синтез цеолитов заданных структур остается на настоящий момент задачей нерешенной, опирающейся главным образом на интуицию исследователя.

В XXI в. на помощь экспериментаторам приходят компьютерные технологии, позволяющие разработать новые подходы к синтезу цеолитов. Решить проблему синтеза новых цеолитов исследователи пытаются с привлечением методов компьютерного моделирования. В. А. Блатов с коллегами [12] предложили новую модель организации каркасов цеолитного типа. Ключом для успеха моделирования является разложение всего каркаса на мельчайшие строительные блоки — природные строительные блоки [*natural building units (NBU)*] с последующим вычислением того, как они могут связываться друг с другом на основании алгоритма для подразделения каркаса цеолита на многогранники. Все каркасные структуры, построенные в работе [12], описывались путем связывания одинаковых или различных строительных блоков гранями за счет реакции поликонденсации. Таким образом, рассматривалась такая топология сборки цеолитов, в которых мостики T–O–T не содержали одинаковых T-атомов. Было обнаружено, что все известные цеолиты могут быть фрагментированы в соответствии с этими правилами. Если же гипотетическая (пусть даже и термодинамически устойчивая) структура не соответ-

ствует этому правилу, ее невозможно синтезировать. Таким образом, критерии самоорганизации цеолитов не термодинамические, а кинетические — многие гипотетические каркасные структуры цеолитов не могут существовать просто из-за того, что они не могут самоорганизоваться из элементарных строительных блоков. Таким образом, используя предложенный подход, можно отсеять из списка гипотетических цеолитов те структуры, которые не могут быть получены. Тем не менее даже зная, что та или иная структура цеолита может существовать, остается проблема правильного подбора условий синтеза, позволяющих получить заданную топологию каркаса.



**Рис. 4.** Области кристаллизации различных фаз в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры синтеза и отношений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при постоянных отношениях  $(\text{TEA}+\text{K})/\text{Si} = 0,2$ ,  $\text{Na}/\text{Si} = 0,067$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 15$ : слева — синтез при 150 °С, справа — при 120 °С; М — мерлиноит, Н — филлипсит, Х — мерлиноит и/или филлипсит, Mr — морденит, В — бета, Р — паулингит, G — гарронит, Er — эрионит, Ch — шабазит, А — аморфная фаза

В Институте химии силикатов проводятся обширные экспериментальные исследования по установлению основных закономерностей гидротермальной кристаллизации цеолитов заданных структур. Так, проведено исследование кристаллизации цеолитов в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O}$ , где  $(\text{TEA})_2\text{O}$  — оксид тетраэтиламмония, диапазон отношений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (от 5 до 19) [13]. Использование тетраэтиламмония было обусловлено тем, что обязательным условием кристаллизации цеолита паулингита является использование именно

этого органического темплата, а результаты компьютерного моделирования самосборки структуры паулингита [3] позволяют сделать предположение о вероятности получения новых структурно-связанных с паулингитом цеолитов в областях составов, граничащих с полями его кристаллизации. Было установлено, что в исследуемой области составов кристаллизуются цеолиты со структурами паулингита, бета, филлипсита, мерлиноита, эрионита, морденита и гарронита. Образование указанных фаз определяется составом исходных гелей и температурой синтеза. Несмотря на большой объем экспериментальной работы, посвященной изучению возможности получения цеолита ИХС-1, синтез его не увенчался успехом. Это может быть связано с тем, что структура этого цеолита не отвечает критериям, предъявляемым к цеолитным структурам моделью организации цеолитов с использованием строительных блоков (NBU). Согласно этой модели, цеолит со структурой ИХС-1 не может существовать по кинетическим причинам.

Процессы кристаллизации цеолитов в гидротермальных условиях определяются множеством факторов, таких как природа, состояние и соотношение исходных каркасообразующих компонентов, рН среды, природа и содержание катионов, органических темплатов, затравок и примесей, условиями гидротермальной обработки, а также рядом других трудноконтролируемых параметров. Известно, что катионный состав гелей, подвергающихся гидротермальной обработке, оказывает большое влияние на структуру кристаллизующихся цеолитов. Вопрос о роли внекаркасных катионов и органических темплатов в кристаллизации цеолитов различных структур в настоящий момент остается открытым. В большинстве работ, посвященных изучению химии цеолитов в присутствии различных катионов, их роль интерпретируется, как правило, в терминах нейтрализации отрицательных зарядов каркаса и функции темплатов. В то же время такой подход не учитывает возможное непосредственное взаимодействие катионов с алюмокремнекислородным каркасом и особенности силоксановой связи, что не позволяет установить прямую зависимость между природой катионов и направлением процесса цеолитообразования. Сотрудниками ИХС РАН было проведено исследование влияния внекаркасных катионов и органических темплатов на кристаллизацию цеолитов в системе



$(3-x)K_2O: xR_2O(RO):0,05Na_2O:Al_2O_3:5SiO_2:100H_2O$ , где  $x$  варьировали от 0 до 3,  $R_2O(RO)$  — оксиды лития, натрия, рубидия, цезия, бария, тетраэтиламмония, тетрапропиламмония, тетрабутиламмония. Кристаллизацию цеолитов из полученных гелей проводили в автоклавах при температурах 100 и 150 °С в течение 8–12 суток. Синтезированные образцы и исходные гели исследовали методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии поглощения и методом ЯМР в твердом теле. Было изучено влияние соотношений различных катионов на конечный продукт кристаллизации в зависимости от температуры синтеза при постоянных отношениях  $SiO_2:A_2IO_3$  и  $H_2O:SiO_2$ .

Установлено, что при одном соотношении Si:Al в исходном геле могут быть получены цеолиты различных структур — со структурами мерлиноита, шабазита, филлипсита, гарронита, LTL, содалита, анальцима, фожазита, Rho. Кристаллизация всех указанных фаз определяется температурой синтеза и катионным составом исходного геля. Обнаружено наличие катионной специфичности для ряда структур, таких как анальцит, филлипсит, содалит, Rho, ABW, RWR. При этом зависимости между размерами используемых катионов и органических молекул и размерами полостей кристаллизующихся в их присутствии цеолитов не обнаружено. Результаты исследования полученных образцов цеолитов и составов ряда исходных гелей методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии и ЯМР позволяют сделать вывод о том, что катионы щелочных (щелочноземельных) металлов и органические катионы могут оказывать активное минерализующее действие уже на стадии гелеобразования, благоприятствуя образованию различных кремнекислородных полианионов, определяющих структуру кристаллизующихся цеолитов.

Таким образом, можно предположить, что вводимые в алюмосиликатную систему катионы оказывают значительное влияние на характер распределения электронной плотности в связях Si–O–Me<sup>+</sup> и Si–O–Si, длину связей и величину межтетраэдрических углов. Это в свою очередь определяет строение димерных и более сложных силикатных ионов, образующихся при конденсации, и, таким образом, всю структуру кремнекислородного каркаса. Основные различия при этом наблюдаются, по-видимому, в строении ближайшего к катионам окружения.

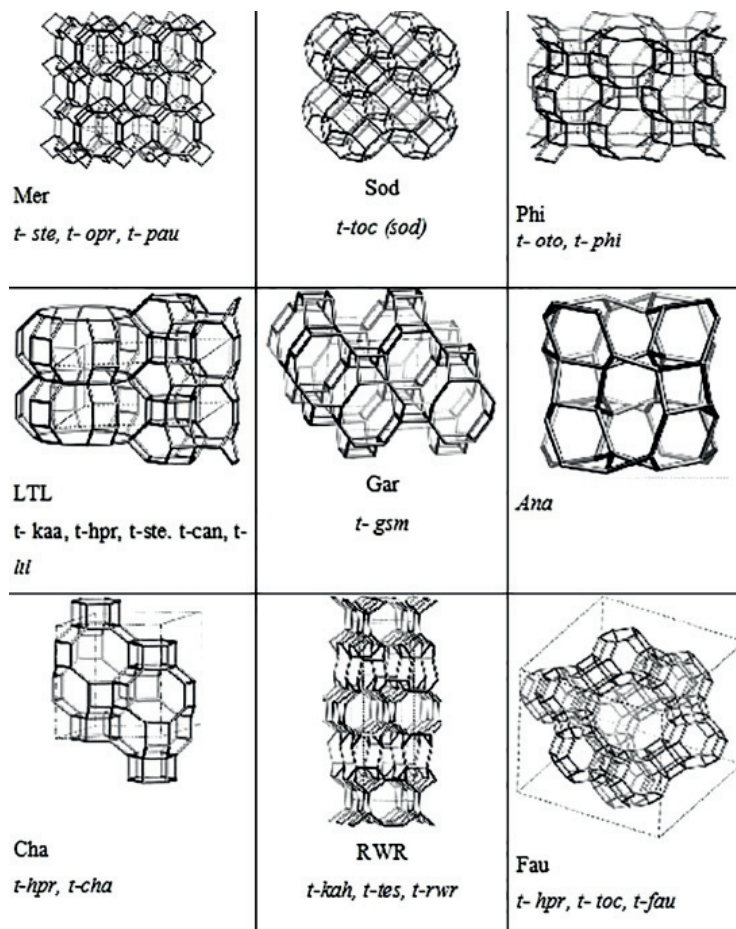


Рис. 5. Структуры и топологические полости некоторых цеолитов, синтезированных в системе  $(3-x)K_2O:xR_2O(RO):0,05Na_2O:Al_2O_3:5SiO_2:100H_2O$

В ходе обширных исследований гидротермальной кристаллизации целого ряда цеолитов сотрудниками Института химии силикатов были оптимизированы технологии получения цеолитов со структурами паулингита и Rho. Впервые аналог природного цеолита паулингита — ECR-18 был получен в 1999 г. [14]. Синтез проводили путем

гидротермальной кристаллизации, исходные гели подвергались термической обработке при 100 °С в течение 22 суток. В ИХС РАН было изучено влияние температуры и продолжительности синтеза, скорости перемешивания и давления на кристаллизацию паулингита из геля состава  $9\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,4\text{K}_2\text{O} \cdot 1,4(\text{TEA})_2\text{O} \cdot 0,3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 140\text{H}_2\text{O}$ . Полученные результаты показали, что наибольшее влияние на кристаллизацию паулингита оказывают температура и точность ее поддержания в ходе гидротермальной обработки исходных гелей. Определены оптимальные условия, позволяющие синтезировать однофазный продукт со структурой паулингита за максимально короткое время (10 ч): температура 180 °С, давление 20 бар, скорость перемешивания 1000 об/мин, скорость нагревания исходного геля 2 °С/мин, точность поддержания заданной температуры  $\pm 0,1$  °С.

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений по разработке методов синтеза металлических наночастиц является их стабилизация в пористых матрицах. Известно, что для стабилизации наночастиц часто используют полимерные, алюмосиликатные матрицы, а также пористые стекло и оксиды, например  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Цеолитные матрицы обладают рядом преимуществ перед упомянутыми матрицами, характеризуясь высокой термической стабильностью, определенными размерами и геометрией пор, а также свойствами поверхности. Структурные и пористо-текстурные особенности цеолитов позволяют получать стабильные во времени наночастицы и кластеры заданных размеров. Цеолиты, модифицированные наночастицами и кластерами, могут быть использованы в качестве промышленных катализаторов, а также для решения задач оптики, электроники и медицины.

В ИХС РАН была отработана методика стабилизация наночастиц и кластеров в пористых алюмосиликатных матрицах, исследована их каталитическая и биологическая активность. Наночастицы и кластеры серебра ( $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_4^+$  и  $\text{Ag}_8$ ) в матрицах цеолитов со структурами паулингита, *Rho* и *Beta*, получены с использованием метода химического восстановления серебра в ионной форме, предварительно введенного в поры исследуемых цеолитов путем ионного обмена [15, 16]. Исследовано влияние условий ионного об-

мена, свойств поверхности и пористо-текстурных характеристик цеолитных матриц на размеры, состояние и стабильность во времени получаемых наночастиц серебра. Полученные композитные материалы обладают каталитической и антимикробной активностью.

Одним из перспективных направлений, развиваемым в ИХС РАН, является разработка новых антимикробных препаратов с использованием гибридных бионеорганических соединений на основе цеолитов. Известно, что конъюгация полипептидов с неорганическими наночастицами может быть одним из способов получения антибиотиков с оптимальными свойствами [17, 18], а именно с высокими значениями антимикробной активности, наличием противоопухолевой активности, низкой токсичностью, отсутствием резистентности у микроорганизмов. Модифицирование пористых алюмосиликатных сорбентов такими биоконъюгатами позволит, в свою очередь, получить медицинские сорбционные материалы нового поколения, сочетающие в себе сорбционные свойства и антибиотическую активность.

## Литература

1. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968. 158 с. 2. Zhdanov S. P., in: E. M. Flanigen, L. B. Sand (Eds.), *Molecular Sieves Zeolites — I*, ACS Adv. Chem. Ser., Vol. 101. 1971. P. 20.
3. Жданов С. П., Хвощев С. С., Самулевич Н. Н. Синтетические цеолиты: кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства. М.: Наука, 1970. 283 с. 4. Mackay A. Generalised crystallography // *Journal of Molecular structure*. 1995. 336. P. 293–303.
5. Shevchenko V. Ya., Krivovichev S. V. Where are gene in paulingite? *Mathematical principles of formation of inorganic materials at the atomic level // Struct. Chem.* 2008. Vol. 19. № 4. P. 571–577.
6. P. Guo, J. Shin, A. G. Greenaway, J. G. Min et al. A zeolite family with expanding structural complexity and embedded isorecticular structures // *Nature*. 2015.
7. Юшкин Н. П., Асхабов А. М., Анищенко Л. А., Безносова Т. М., Безносов П. А. [и др.] Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологических миров. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. 202 с.

8. Керн-Смит А. Дж. Первые организмы // В мире науки. 1985. № 8. С. 46–56.

9. Юшкин Н. П. Биоминеральные взаимодействия. 42-е чтение им. В. И. Вернадского. М.: Наука, 2002. 60 с. 10. Baerlocher C., McCusker L. B., Olson D. H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6th edn., Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 399.

11. Baerlocher C., McCusker L. B. Database of zeolite structures // <http://www.iza-structure.org/databases>

12. Blatov V. A., Ilyushin G. D., Proserpio D. M. The zeolite conundrum: Why are so many hypothetical zeolites and so few observed? A possible answer from the zeolite-type frameworks perceived as packing of tiles // Chem. Mater. 2013. Vol. 25. P. 412–424.

13. Голубева О. Ю., Николаева Е. А., Лапшин А. Е. Исследование кристаллизации цеолитов в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O}$  // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 4. С. 426–432.

14. Vaughan D. E. W., Strohmaier K. G. Synthesis of ECR-18 — a synthetic analog of paulingite // Micropor. and Mesopor. Mater. 1999. Vol. 28. № 2. P. 233–239.

15. Голубева О. Ю., Ульянова Н. Ю., Куриленко Л. Н. Синтез и исследование каталитической активности цеолита Rho с различным содержанием наночастиц серебра // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 6. С. 57–63.

16. Голубева О. Ю., Ульянова Н. Ю. Стабилизация наночастиц и кластеров серебра в пористых цеолитных матрицах со структурами Rho, Beta и паулингита // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 5. С. 726–736.

17. Орлов Д. С., Шамова О. В., Голубева О. Ю., Пазина Т. Ю., Ямщикова Е. В., Колодкин Н. И., Кокряков В. Н., Корнева Е. А. Действие комплексов природных антимикробных пептидов и наночастиц серебра на микроорганизмы // Цитокины и воспаление. 2010. Т. 9. № 2. С. 32–36.

18. Голубева О. Ю., Шамова О. В., Орлов Д. С., Пазина Т. В., Болдина А. С., Дроздова И. А., Кокряков В. Н. Синтез и исследование антимикробной активности биоконъюгатов наночастиц серебра и эндогенных антибиотиков // Физика и химия стекла. 2010. Vol. 37. № 1. P. 108–116.

**С. А. Петров**

## **Высокотемпературная химия неорганических оксидов. Синтез и физико-химические свойства**

В конце 1957 г. в Институте химии силикатов АН СССР д.т.н., проф. Александром Дмитриевичем Федосеевым была создана группа минерального сырья, задачей которой было изучение состава, строения и свойств глинистых минералов, являющихся главными компонентами огнеупорного и керамического сырья. Сотрудники группы занимались исследованиями свойств каолинов, монтмориллонитов, диаспоровых пород и других минералов глин из различных месторождений Советского Союза и Китайской Народной Республики. Помимо изучения глинистых минералов проводилось исследование механизма и кинетики процессов дегидратации-регидратации цеолитов, их структурных изменений при нагревании, в результате которого были получены новые данные о состоянии воды в цеолитах.

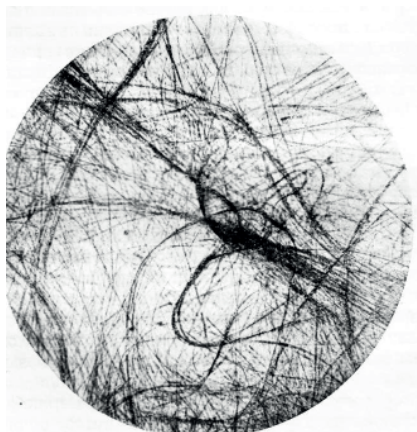
Группа минерального сырья стала ядром новой лаборатории — синтеза минеральных полимеров, образованной для изучения физико-химических основ получения минеральных полимеров, обладающих жаростойкостью, термостабильностью, высокой механической прочностью, радиационной и химической устойчивостью и способных длительно сохранять эти свойства в процессе эксплуатации. Необходимость проведения фундаментальных исследований в этом направлении диктовалась развитием новых высоких технологий в машиностроении, атомной промышленности, авиационной и космической технике, реализация которых требовала применения ма-

териалов с высокими физико-химическими характеристиками. Организатором и первым заведующим лабораторией стал д. т. н. проф. А. Д. Федосеев.

В период с 1961 по 1977 г. в лаборатории были проведены широкие исследования по синтезу волокнистых неорганических соединений с полимерным строением ленточно-цепочечных силикатов и германатов, изоструктурных амфиболам и слоистым гидросиликатам — серпентину и слюде. В рассматриваемых системах были изучены фазовые соотношения, определено влияние условий синтеза на механизм кристаллизации, морфологию и размер синтезируемых кристаллов. В результате проведенных экспериментальных исследований по изучению ряда поликомпонентных систем, процессов фазообразования в различных температурно-концентрационных областях этих систем разработаны физико-химические основы направленного синтеза асбестоподобных силикатов и германатов в гидротермальных условиях и из фторидных систем при твердофазном взаимодействии с использованием в качестве исходных материалов реактивов, природных минералов, горных пород и отходов ряда промышленных производств. Большое внимание было уделено изучению закономерностей изоморфизма в различных структурных позициях кристаллической решетки синтезированных фаз. Установленные кристаллохимические закономерности изоморфизма в группе амфиболов и их взаимосвязь со свойствами и морфологией этих соединений послужили основой для получения материалов с заданным комплексом свойств. Впервые получено более двадцати новых веществ, изоструктурных амфиболам и серпентинам, в которых ион кремния в тетраэдрических позициях замещен на ионы германия, железа, титана, а октаэдрические позиции «заселены» магнием, железом, кобальтом, никелем, хромом, марганцем, натрием, калием, кальцием, литием (рис. 1, 2). Определены кристаллографические характеристики фаз, изучены их физико-химические свойства: термическая устойчивость, прочность, химическая устойчивость в агрессивных средах, адсорбционные характеристики. Проведен анализ влияния изоморфных замещений на структуру, свойства и морфологию синтезированных фаз.



**Рис. 1.** Поверхностные волокна магнезиофторрихтеррита, синтезированного твердофазным методом



**Рис. 2.** Синтетический магнезиоррихтеррит, полученный в гидротермальных условиях. Условия синтеза: температура 450–500 °С, давление 1000 атм.

Комплекс научных исследований по созданию методов синтеза амфиболовых асбестов был принят Межведомственной комиссией (распоряжение Президиума Академии наук от 14.08.1969 г.). В акте о приемке работы комиссия отметила, что разработанные в ИХС АН СССР методы синтеза асбестов с полной воспроизводимостью обеспечива-



ют получение этих материалов в укрупненных количествах. При этом было рекомендовано расширение работ по определению технических свойств этих материалов с целью уточнения рациональных областей их применения.

Эти работы получили широкое развитие в период 1969–1972 гг., когда синтетические асбесты были испытаны в 11 организациях в качестве конструкционных наполнителей в композиционных материалах с органическими, кремнийорганическими и алюмофосфатными матрицами, в качестве наполнителей в резинах с целью повышения их теплостойкости, в качестве фильтров в сильно агрессивных средах, в качестве компонентов бумаги и картона специального назначения, в качестве адсорбентов. В ходе этих испытаний была разработана серия новых композиционных материалов (получено четыре авторских свидетельства), которые по своим свойствам (теплостойкости, прочности, удельному электрическому сопротивлению и др.) превосходят материалы, применяемые в различных областях техники. На основе синтетических волокнистых силикатов были разработаны новые высокоэффективные адсорбенты для извлечения катионов тяжелых металлов из кислых и щелочных водных растворов. Практические результаты по разработке новых материалов и технологий были отмечены бронзовой медалью ВДНХ. Основные результаты работ по синтезу и исследованию асбестоподобных ленточно-цепочечных силикатов и германатов изложены в двух монографиях [1, 2] и более чем в 200 статьях в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, а также представлены на целом ряде всесоюзных и международных конференций; получено 7 авторских свидетельств.

В 1969 г. лабораторию возглавил д. х. н. проф. Роман Георгиевич Гребенщиков. Под его руководством проводились исследования фазовых равновесий в системах цепочечных силикатов — пироксенов — и их германатных аналогов. Эти исследования представляли теоретический интерес и имели важное практическое значение в связи с широким использованием материалов на основе изученных пироксенов в различных отраслях техники и производства (ситаллы, электро- и радиокерамика, каменное литье и др.). В связи с актуальностью проведения научных исследований по физико-хи-

мическому анализу оксидных систем, включая системы, содержащие воду (гидротермальные условия), и ориентацией значительной части сотрудников лаборатории на решение этих задач в 1977 г. лаборатория стала называться лабораторией фазовых равновесий оксидных систем. В 1970–1980-х гг. в лабораторию пришли известные специалисты в области изучения фазовых равновесий. Прежде всего следует выделить в этом плане приход в лабораторию д. т. н. проф. Ф. Я. Галахова, который являлся одним из крупнейших специалистов в области физикохимии силикатных, алюмосиликатных и других оксидных систем. Ф. Я. Галаховым было много сделано по совершенствованию техники физико-химического анализа тугоплавких оксидов, систематизации данных о фазовых равновесиях оксидных систем. Разработанная им электромикрочечь (микрочечь Галахова) для исследований в нейтральной газовой среде и в вакууме, успешно используется и в наши дни для физико-химического анализа тугоплавких оксидов [3]. С помощью этой уникальной установки Ф. Я. Галаховым был обнаружен конгруэнтный характер плавления муллита, впервые выявлена закономерность образования области метастабильной ликвации в натриевоборосиликатной системе, была подтверждена возможность проявления субмикрوليквационной физико-химической природы структурной неоднородности в стеклообразующих системах.

Основным научным направлением лаборатории фазовых равновесий оксидных систем являлось изучение фазовых равновесий и метастабильных состояний в оксидных системах и установление связи между кристаллохимическими особенностями строения фаз и видом диаграммы состояния. Было экспериментально исследовано более сотни оксидных систем, открыты и изучены структуры и свойства нескольких десятков новых химических соединений. В итоге на основании систематизированной литературной информации и оригинальных данных, полученных сотрудниками лаборатории, был выпущен многотомный (6 выпусков) — «Справочник по диаграммам состояния тугоплавких оксидов» под редакцией чл-корр. Н. А. Торопова, д. х. н. В. П. Барзаковского, д. х. н. Ф. Я. Галахова и д. х. н. Р. Г. Гребенщикова (рис. 3).



Рис. 3. Многотомный «Справочник по диаграммам состояния тугоплавких оксидов»

В 80-е гг. XX в. в науке, и в частности в химии и науке о материалах, все больший интерес привлекает изучение влияния размера частиц (размерного фактора) на особенности синтеза, структуры и свойств веществ и материалов. Большое внимание уделяется разработке методов получения наноразмерных частиц и наноструктур различной морфологии — нанослоев, нанотрубок, нанонитей, нанолент, наночастиц изометрической формы, а также наноматериалов (нанокомпозитов и керамики) на их основе. Изучаются особенности строения и свойств вещества в наноразмерном состоянии, кинетики и механизма химических и фазовых превращений в конденсированных средах. Разрабатываются теоретические основы процессов образования, строения и свойств наночастиц, химического взаимодействия в наноразмерных системах, структурного и химического превращения в наночастицах и наноструктурах, проводится термодинамическое моделирование. Эти исследования активно продолжают в лаборатории в настоящее время под руководством академика В. Я. Шевченко [4, 5].

Дальнейший прогресс в области машиностроения и электроники требует разработки новых генераторов энергии. Это предполагает создание необходимых материалов, отличающихся высокой энергоемкостью, механической прочностью, пригодных для производства химических источников тока (ХИТ) с высоким КПД и способных сохранять эти свойства в различных условиях эксплуатации. Для решения этих проблем в 80-е гг. была создана «Группа ионопроводящих и каталитических наноматериалов». В рамках работы этой группы изучены физико-химические и физические свойства титанатов туннельной структуры, синтезированных нами в системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MeO}(\text{Me}_2\text{O}_3)-\text{MeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Me}' = \text{Ti}^{4+}$ ),  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3(\text{Me}'_2\text{O}_5, \text{CuO})-\text{TiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{In}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Sb}; \text{Me}' = \text{Nb}, \text{V}$ ) — рамсделиты;  $\text{K}_2\text{O}-\text{MeO}(\text{Me}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2(\text{SnO}_2)$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Cr}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Ga}^{3+}$ ),  $\text{Me}'_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$  ( $\text{Me}' = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) — голландиты;  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$  — фазы со структурой  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  [6–9].

Определены оптимальные условия синтеза новых твердых электролитов в указанных системах, в том числе с использованием методов растворной химии (соосаждение из водных растворов солей, пиролиз органосолевых композиций). Синтезированы новые ионные проводники на основе оксида висмута — ромбоэдрические фазы ( $R\bar{3}m$ ) общей формулы  $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}-\text{M}'_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Me}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ). В этих системах получены новые перспективные композиционные материалы с более высокой проводимостью (рис. 4–6). Предполагается разработать метод получения соединений с туннельной структурой, а также фосфатов лития гидротермальным методом. Разрабатываются методы выщелачивания титанатов лития для получения каталитических материалов для анодов в химических источниках тока.

Установлены общие критерии, позволяющие проследить влияние варьирования химического состава, обусловленного изоморфными замещениями в туннельных и октаэдрических позициях кристаллической решетки исследуемых фаз, на протяженность областей гомогенности твердых растворов, на их кристаллографические характеристики, термическую стабильность, электрические свойства (проводимость, числа переноса). Предложены общие подходы для прогнозирования этих характеристик.

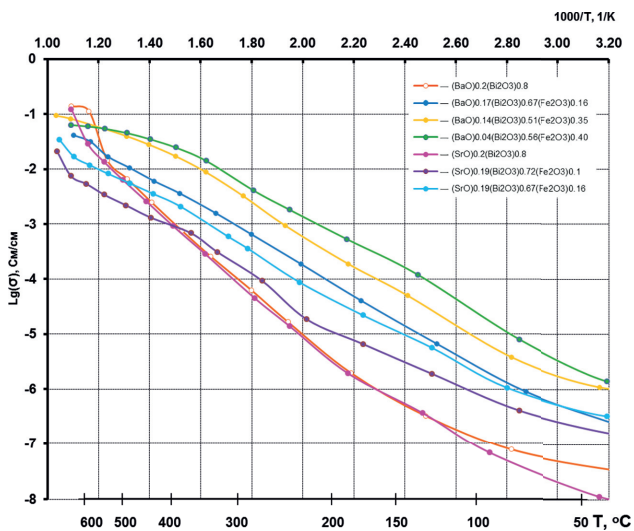


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости синтезированных материалов в  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ,  $0,18 \leq x \leq 0,38$

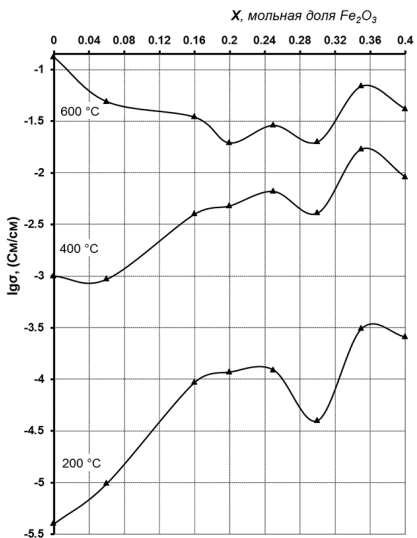
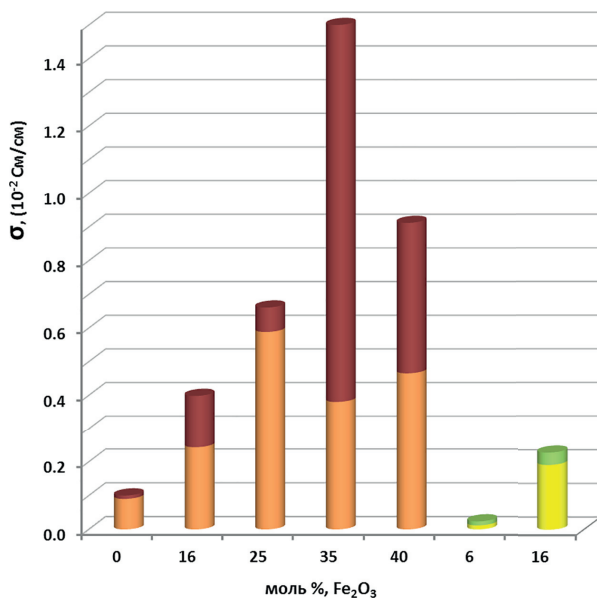


Рис. 5. Концентрационная зависимость электропроводности синтезированных образцов в разрезе  $(\text{BaO})_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$



**Рис. 6.** Доля ионной и электронной составляющей общей проводимости синтезированных композитов в разрезах:  $(\text{BaO})_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  
 ■ — электронная, ■ — ионная составляющая и  $(\text{SrO})_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  
 ■ — электронная, ■ — ионная составляющая

Для создания научных основ синтеза новых неорганических материалов с определенным комплексом свойств и разработки подходов для прогнозирования их ресурсных возможностей при эксплуатации проведены системные исследования взаимосвязи между химическим составом, строением и свойствами различных по природе фаз в наноразмерных и композитных системах.

На основании проведенных исследований показана также возможность применения указанных титанатов в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов, катализаторов окисления CO и водорода. Опытные партии наиболее перспективных образцов литий-ионных проводников проходят пилотные испытания на ОАО НИАИ «Источник», результаты испытаний модельных аккумуляторов приведены на рис. 7.

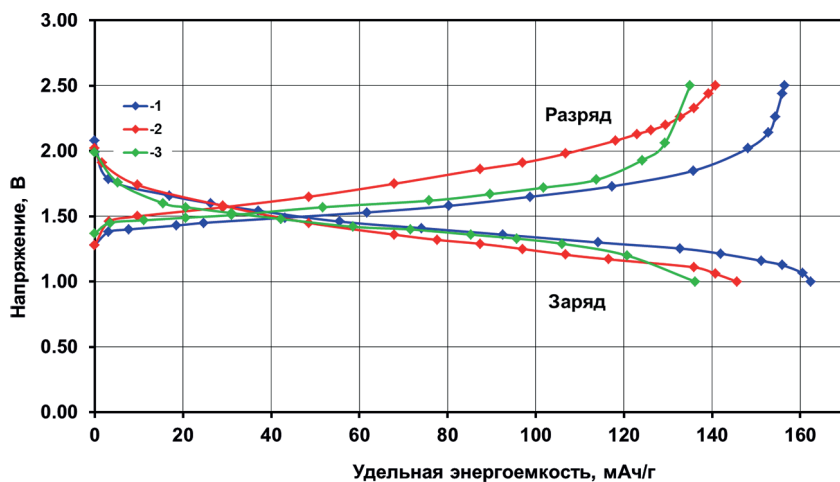


Рис. 7. Зарядно-разрядные характеристики анодного материала на основе твердого раствора  $Li_2Cr_xTi_{3-0,75x}O_7$  в полуэлементе с литиевым противозлектродом  $I = 0,2$  мА, 1 —  $x = 0,25$ ; 2 —  $x = 0,5$ ; 3 —  $x = 0,00$

В течение нескольких десятилетий в лаборатории решалась проблема химии и кристаллохимии целых классов оксидных соединений. Рассмотрен широкий круг вопросов: изучение фазовых диаграмм состояния различной сложности с разделением их на стабильные и метастабильные, получение новых типов соединений и их твердых растворов в виде поли- и монокристаллов, установление зависимости между строением и свойствами [10–12].

Подана заявка на выдачу патента РФ на изобретение «Композитный твердый электролит на основе фаз, кристаллизующихся в системе  $V_{12}O_3$ –BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и способ его получения (варианты)», № 2013144314 от 02.10.13, заявитель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, авторы Мезенцева Л. П., Петров С. А., Осипов А. В., Синельщикова О. Ю., по которой принято решение о выдаче патента от 20.04.15.

Интерес к работам по исследованию аналогов силикатов, в том числе титанатов РЗЭ, объясняется возможностью использования их в

полупроводниковой и конденсаторной технике. Проведена кристаллохимическая классификация титанатов состава  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  в зависимости от ионного радиуса РЗЭ и температуры, установлено три полиморфных модификации (ромбическая, гексагональная, кубическая), показано влияние полиморфизма этих соединений на геометрию диаграмм состояния систем  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и реализацию в них широких областей кубических твердых растворов [13, 14]. Благодаря структурным исследованиям [15] удалось показать, что  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  кубической модификации относится к ряду твердых растворов на основе  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (структурный тип пироклора). Впервые кристаллизацией расплава получена новая моноклинная модификация и определена кристаллическая структура  $\text{Dy}_2\text{TiO}_5$  — перспективного материала для ядерных реакторов на тепловых нейтронах. На основании установленных закономерностей кристаллохимии соединений  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  рассмотрена возможность образования твердых растворов с непрерывной или ограниченной растворимостью в системах  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5\text{-Ln}_2\text{TiO}_5$  на основе полиморфных модификаций исходных компонентов [16]. В указанных системах установлена взаимосвязь между топологией диаграмм состояния и шириной области гомогенности в зависимости от соотношения ионных радиусов РЗЭ.

Чрезвычайно широко исследовались и другие аналогии силикатов — алюминаты РЗЭ. На основании данных по фазовым равновесиям установлена связь между устойчивостью определенных типов соединений и величиной ионного радиуса РЗЭ. Это характерно и алюминатам состава  $\text{LnAlO}_3$ , которые имеют структуру типа перовскита и представляют определенный интерес для лазерной техники. В ряду от La к Lu устойчивость  $\text{LnAlO}_3$  падает: в начале ряда (La–Eu) они стабильны вплоть до плавления, алюминаты середины ряда (Gd, Ho, Er, Y) имеют ограниченную стабильность, а в конце ряда (Tm, Yb, Lu) они являются полностью метастабильными [16]. Соединение  $\text{LuAlO}_3$  получено только в виде монокристаллов кристаллизацией из расплава, что указывает на его метастабильный характер. Изучение фазовых соотношений в системах  $\text{LnAlO}_3\text{-CaTiO}_3$  показало, что титанат кальция является стабилизатором перовскитоподобной структуры алюминатов [17].



В связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости были изучены сложные поликомпонентные фазовые диаграммы состояния, позволившие установить температурно-концентрационные границы существования YBa- и LaSr-купратных сверхпроводников. В системе  $Y_2O_3$ -BaO-CuO изучено 10 политермических сечений, которые пересекают поле первичной кристаллизации ВТСП-фазы, что дало возможность построить поверхность ликвидуса в области вершины, занятой Cu, в то время как большинство публикаций других авторов посвящено исследованию подсолидусной части системы [18]. В системе  $La_2O_3$ -SrO-CuO получен ряд перовскитных фаз, области гомогенности которых расположены вдоль параллельных сечений в данном треугольнике составов.

Наряду с исследованием тугоплавких оксидных систем проводилось изучение кристаллохимии и фазовых соотношений щелочно-цинковых фосфатов, представляющих интерес для производства стекла и стеклокерамики, а также материалов специального назначения. В поликомпонентной системе  $Me_2O$ -ZnO- $P_2O_5$  ( $Me = Li, Na, K$ ) установлен ряд новых ранее неизвестных дифосфатов, содержащих цинк и щелочные элементы:  $Li_{12}Zn_4(P_2O_7)_5$ ,  $NaKZnP_2O_7$ ,  $LiNaZnP_2O_7$  и  $LiKZnP_2O_7$ , а также впервые обнаружены широкие области твердых растворов различной физико-химической природы (далтони́ды и бертолиды) состава  $Li_{2x}Zn_{2-x}P_2O_7$  ( $0,3 \leq x \leq 0,56$ ) и  $Na_{2-x}K_xZnP_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ,  $1 \leq x \leq 1,1$  и  $1,45 \leq x \leq 2$ ) [19]. Для большинства из них определена кристаллическая структура, которая имеет либо слоистое ( $Na_2ZnP_2O_7$  и  $K_2ZnP_2O_7$ ), либо каркасное ( $NaKZnP_2O_7$ ,  $LiNaZnP_2O_7$  и  $LiKZnP_2O_7$ ) строение [18]. При кристаллизации стекла соответствующего состава обнаружены новые метастабильные модификации дифосфата цинка, не выявленные при твердофазном синтезе [22, 23].

Сравнительный анализ установленных фазовых соотношений в изученных системах показал влияние размерного фактора, и в частности величины ионного радиуса щелочного катиона, на геометрию их диаграмм состояния. С привлечением различных методов физико-химического анализа изучено термическое поведение дифосфата олова  $Sn_2P_2O_7$  в различных газовых средах (воздух, аргон, вакуум). Установлен полиморфизм этого соединения, а при нагревании на воз-

духе, кроме того, — поэтапное окисление с образованием соединений с четырехзарядным оловом:  $\text{Sn}^{2+}_{2-x}\text{Sn}^{4+}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sn}^{4+}_2\text{P}_2\text{O}_9$  ( $\text{Sn}^{4+}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) и  $\text{Sn}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$  [10]. Полученные результаты объясняют многие противоречивые данные, имеющиеся в литературе по  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Полученные результаты явились научной базой для практического применения соединений этих классов и одновременно обширным материалом для изучения общих проблем фазообразования, кристаллохимии и теории строения тугоплавких оксидов.

## Литература

1. Федосеев А. Д., Григорьева Л. Ф., Макарова Т. А. Волокнистые силикаты // М.: Наука, 1966. с. 183.
2. Григорьева Л. Ф., Макарова Т. А., Корыткова Э. Н., Чигарева О. Г. Синтетические амфиболовые асбесты. Л.: Наука, 1975. с. 250.
3. Галахов Ф. Я. Закалочная печь на температуру до 2500 °С // Экспериментальная техника и методы исследования при высокой температуре. М.: Изд. АН СССР, 1959. С. 184–186.
4. Шевченко В. Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 112 с. 5. Шевченко В. Я. Исследования в области наномира и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 36–45.
6. Петров С. А., Филатов С. Л., Григорьева Л. Ф., Костырева Т. Г. Термические превращения и деформации фаз типа рамсделлита в системе  $\text{LiFeO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$  // Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 5. С. 1070–1076.
7. Петров С. А., Синельщикова О. Ю., Григорьева Л. Ф., Кучаева С. К., Гусаров В. В. Влияние метода синтеза на механизм образования и диэлектрические свойства  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 3. С. 362–366.
8. Беспрозванных Н. В., Кучаева С. К., Уголков В. Л., Альмяшев В. И., Химич Н. Н. Синтез и ионная проводимость нового композитного твердого электролита на основе фаз, кристаллизующихся в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$  // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 5. С. 665–675.
9. Sinelshchikova O. Yu., Petrov S. A., Besprozvannykh N. V., Kuchaeva S. K., Vlasov E. A. Features of sol-gel synthesis of new functional materials

based on complex oxides with tunnel structure // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2013. Doi: 10. 1007/s10971–013–2988–7. Vol. 68, Issue 3. P. 495–499.

10. Петрова М. А., Мальшиков А. Е., Микиртичева Г. А., Новикова А. С., Петров С. А., Костырева Т. Г. Термическое поведение дифосфата олова  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_5$  // ЖНХ. 2001. Т. 46. № 1. С. 14–20.

11. Микиртичева Г. А., Шитова В. И., Петров С. А., Грабовенко Л. Ю., Кучаева С. К., Гребенщиков Р. Г. Фазовые равновесия в системе  $\text{CaSiO}_3\text{-BaGeO}_3$ . ЖПХ. 2001. Т. 74. № 8. С. 1235–1238.

12. Гребенщиков Р. Г., Шитова В. И., Микиртичева Г. А., Петров С. А., Кучаева С. К., Грабовенко Л. Ю. Фазовые соотношения в разрезе  $\text{CaGeO}_3\text{-BaSiO}_3$  тройной взаимной системе  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  //  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ . ЖОХ. 2003. Т. 73. № 1. С. 19–22.

13. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1 // Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН / Отв. редактор Ф. Я. Галахов. Л.: Наука, 1985. 284 с. 14. Петрова М. А., Новикова А. С., Гребенщиков Р. Г. Фазовые равновесия в системе  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  // ДАН СССР. 1979. Т. 246. № 1. С. 121–123.

15. Петрова М. А., Новикова А. С., Гребенщиков Р. Г. Фазовые равновесия в системе  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 4. С. 700–701.

16. Шепелев Ю. Ф., Петрова М. А. Кристаллические структуры полиморфных модификаций  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ) // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1281–1289.

17. Петрова М. А., Гребенщиков Р. Г. Закономерности фазообразования в титанатных системах  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5\text{-Ln}'_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Er}$  и  $\text{Ln}' = \text{Tb}$ ,  $\text{Lu}$ ) // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 789–796.

18. Бондарь И. А., Ширвинская А. К., Попова В. Ф., Мочалов И. В., Иванов А. О. Термическая устойчивость ортоалюминатов редкоземельных элементов иттриевой группы // ДАН СССР. 1979. Т. 246. № 5. С. 1132–1136.

19. Гребенщиков Р. Г., Попова В. Ф. Фазовые взаимоотношения в системах  $\text{LnAlO}_3\text{-CaTiO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ) и полиморфизм  $\text{CaTiO}_3$  // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 2. С. 194–199.

20. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 6 // Системы керамических высокотемпературных сверхпроводни-

ков / Отв. ред. Р. Г. Гребенщиков. СПб.: Наука, 1997. 334 с. 21. Петрова М. А., Микиртичева Г. А., Гребенщиков Р. Г. Фазовые равновесия в стеклообразующих системах  $Zn_2P_2O_7$ - $M_2ZnP_2O_7$  и  $M'_2ZnP_2O_7$ - $M''_2ZnP_2O_7$ , где М, М', М''-Li, Na, К // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 9. С. 1141–1148.

22. Petrova M. A., Shitova V. I., Mikirticheva G. A., Popova V. F., Malshikov A. E. New data on  $Zn_2P_2O_7$  phase transformation // J. Solid State chem. 1995. Vol. 119, № 2. P. 219–223.

23. Лапшин А. Е., Петрова М. А. Смешанные щелочно-цинковые дифосфаты: синтез, структура, свойства // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 718–732.

# Т. П. Масленникова

## Гидротермальный синтез гидросиликатных нанотрубок и изучение их сорбционных свойств

Открытие в 1991 г. углеродных нанотрубок [1], обладающих уникальными физико-химическими свойствами, и перспективы их практического использования определили интенсивное развитие работ по поиску и созданию нанотрубчатых структур другой химической природы. К настоящему времени синтезирован целый ряд неуглеродных нанотрубок: дихалькогенидов  $d$ -элементов  $M(S, Se)_2$ , где  $M = Mo, W, Nb, Ta, Zr$ ; диборидов  $MB_2$  ( $M = Mg, Al, Sc, Ti, Zr$ );  $NiCl_2$ ; благородных металлов. Большой прогресс достигнут в получении нанотрубок оксидов  $p$  и  $d$ -элементов:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$  и др. Синтез, структура, морфология и свойства неорганических нанотрубок явились предметом многих статей и обзоров [2–5]. Однако при этом крайне редко указывается, что нанотрубки, основанные на сульфидах, оксидах, и смешанные сульфидно-оксидные нанотрубки были известны минералогам раньше, чем углеродные [6]. Трубочатая морфология природных сульфидных минералов, таких как цилиндрит, джеймсонит, буланжерит, акантит, изучена и описана еще в 70–80-е гг. XX в., однако попыток синтезировать их не предпринималось.

Наиболее широко известны природные нанотрубчатые минералы на основе гидроксидов и силикатов, имеющие слоистую структуру: хризотил  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , галлузит  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$  и имоголит  $Al_2SiO_3(OH)_4$ . Трубочатое строение хризотил-асбестов  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  впервые обнаружил в 1930 г. Полинг [7]. Он предположил, что образование трубок происходит путем самопроизвольного скручивания

слоев в свитки под действием внутренних напряжений, вызванных несоизмерностью бруситоподобной октаэдрической и кремнекислородной тетраэдрической сеток в структуре хризотила (рис. 1).

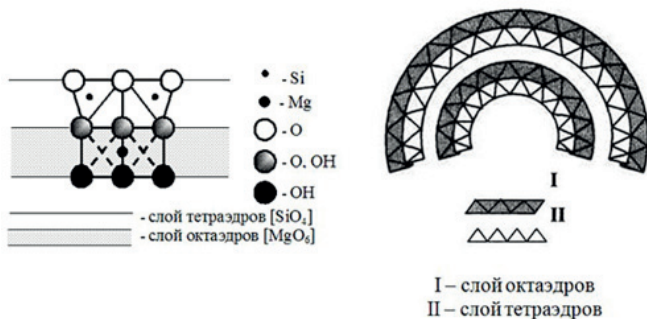


Рис. 1. Схематическое изображение структуры нанотрубки состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

В последние годы повышенный интерес к получению неорганических нанотрубок различного химического состава, строения и морфологии, обусловленный перспективами их применения, стимулировал дальнейшее развитие работ по синтезу, изучению механизма образования, выявлению особенностей строения и свойств нанотрубок на основе гидросиликатов. Наибольшего внимания в настоящее время заслуживают исследования, ориентированные не только на синтез нанотрубчатого хризотила  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  [8, 9], но и получение нанотрубчатых гидросиликатов, в которых магний в октаэдрическом слое структуры замещен частично или полностью другими катионами, и в частности катионами *d*-элементов, такими как железо, никель, кобальт [10]. Варьированием химического состава можно получать нанотрубчатые гидросиликаты с заданными свойствами и морфологией и таким образом решать вопросы, связанные с причинами образования и стабилизации наноструктур, а также вопросы создания практически важных наноматериалов, например для аккумулялирования, иммобилизации или разделения веществ нанокompозитов, сочетающих полимерную матрицу с неорганическими нанотрубками и обладающих ценными механическими и электротранспортными свойствами [11–14].

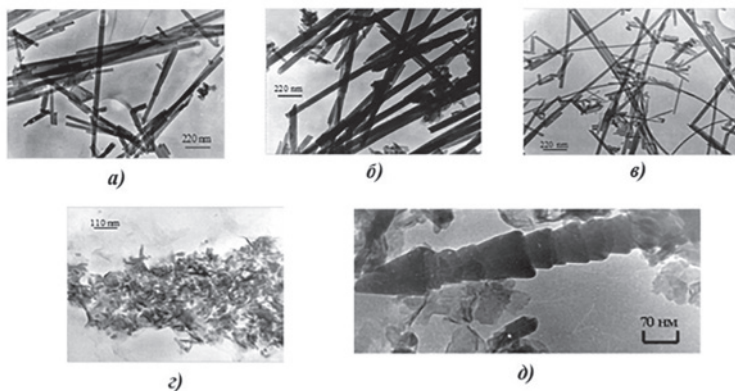
В ИХС РАН сотрудниками лаборатории исследования наноструктур к. т. н. Э. Н. Корытковой и Л. Н. Пивоваровой были изучены механизм и кинетика образования нанотубулярных структур в гидротермальных условиях [10]. На основании полученных результатов построены модели структурно-морфологических трансформаций реагентов при гидротермальном синтезе нанотубулярных соединений.

В результате проведенных исследований в гидротермальных условиях при температурах 200–450 °С и давлениях 10–100 МПа синтезированы нанотрубчатые гидросиликаты со структурой хризотила переменного состава  $(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (рис. 2).

В табл. 1 представлены данные о геометрических и оптических характеристиках нанотрубок гидросиликатов разных составов.

Таблица 1. Характеристика синтезированных нанотрубок гидросиликатов

Состав	Размеры нанотрубок			Оптические константы		
	Длина, мкм	Диаметр, нм		$N_q$	$N_p$	$\frac{N_q}{N_p}$
		Наружный	Внутренний			
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,5–2,5	20–25	4–5	1,547	1,542	0,005
$\text{NiMg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,5–2,5	20–25	4–5	1,570	1,565	0,005
$\text{Ni}_2\text{MgSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,5–2,0	15–25	3–4	1,600	1,594	0,006
$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	до 1,0	10–15	2–3	1,630	1,624	0,006
$\text{Mg}_{2,80}\text{Fe}_{0,21}^{2+}[\text{Si}_{1,94}\text{Fe}_{0,06}^{3+}]\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,5–1,5	20–30	4–5	1,560	1,554	0,006
$\text{Mg}_{2,31}\text{Fe}_{0,40}^{2+}\text{Fe}_{0,19}^{3+}[\text{Si}_{1,98}\text{Fe}_{0,03}^{3+}]\text{O}_5(\text{OH})_{4,02}$	0,3–0,5	30–50	5–6	1,590	1,581	0,009
$\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,1–0,2	5–10	1–2	1,624	1,616	0,008
$\text{Co}_2\text{MgSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,2–0,3	10	2	1,605	1,597	0,008
$\text{CoMg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,5–1,5	10–15	2–3	1,590	1,582	0,008



**Рис. 2.** Микрофотографии нанотрубок гидросиликатов состава:  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  — а,  $(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$  — б,  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  — в,  $Co_3Si_2O_5(OH)_4$  — г, конусовидных нанотрубок — д, синтезированных в гидротермальных условиях

Исследование процессов фазообразования в системах  $MeO-SiO_2-H_2O$  ( $NaOH$ ), где  $Me = Mg, Fe, Ni, Co$ , при температурах  $200-500\text{ }^\circ C$  и давлениях  $30-100\text{ МПа}$  показало, что образования нанотрубчатых гидросиликатов зависит от целого ряда факторов: химического и фазового состава исходных реагентов, состава реакционной среды, параметров гидротермальной обработки. Основным фактором, определяющим физико-химические условия, механизм и скорость образования нанотрубок, их структуру, морфологию и размеры, является тип катиона октаэдрического слоя структуры.

Кинетические исследования процесса образования нанотрубчатых гидросиликатов составов  $(Mg, Fe, Ni, Co)_3Si_2O_5(OH)_4$ , проведенные при  $350\text{ }^\circ C$  и давлении  $70\text{ МПа}$  в растворах  $NaOH$ , показали, что скорость их образования определяется скоростью образования промежуточных соединений, их химической природы стабильностью, а также условиями синтеза: температурой, давлением и составом гидротермальных растворов.

В нанотрубках вследствие крайне малого их внутреннего диаметра капиллярные силы достигают очень большой величины, что открывает возможности с помощью интеркаляции создавать новые



композиционные наноматериалы с управляемыми свойствами. Упорядоченные связки из нанотрубок обладают максимально развитой внутренней поверхностью, что создает предпосылки для их использования в качестве мембран, фильтров, сенсоров и т.п. Возможность заполнения нанотрубок веществами различной природы привлекла внимание исследователей сразу после их открытия, т.к. это создает перспективы использования их в качестве нанореакторов, внутри которых могут быть осуществлены химические превращения веществ на наноуровне. Известно большое количество работ по заполнению углеродных нанотрубок металлами, оксидами, галогенидами металлов, фуллеренами и изучению физико-химических свойств таких композиций [15–20]. Значительно меньше исследований посвящено процессам интеркаляции в неорганические нанотрубки и изучению массопереноса и химических превращений в жидкости, ограниченной нанометровым пространством (наножидкости). Важность исследований поведения жидких веществ, локализованных в нанотрубках, определяется прежде всего тем, что при этом решается ряд фундаментальных проблем, связанных с получением знаний о строении жидкости в нанометровом масштабе и о возможном взаимном влиянии строения жидкости на ее передвижение в наноканалах и химические превращения в нанореакторах. Большая удельная поверхность контакта жидкости со стенками нанотрубки делает актуальным проведение исследования массопереноса и химического взаимодействия жидкости со стенками нанотрубок. Особый интерес представляет изучение влияния химического состава нанотрубок и их размеров параметра на свойства жидкости в них, образование новых химических соединений в трубках, перераспределение компонентов между объемной жидкой фазой и наножидкостью. В литературе известны работы по заполнению внутреннего канала нанотрубок природного хризотил-асбеста расплавами металлов, проводимые в условиях высоких температур и давлений [21, 22]. Рассматривается возможность использования таких трубок в качестве наноканальной диэлектрической матрицы при исследовании физических свойств кластеров и сверхтонких квантовых нитей металлов и полупроводников, введенных в наноканалы этой матрицы. Однако нет исследований по интер-

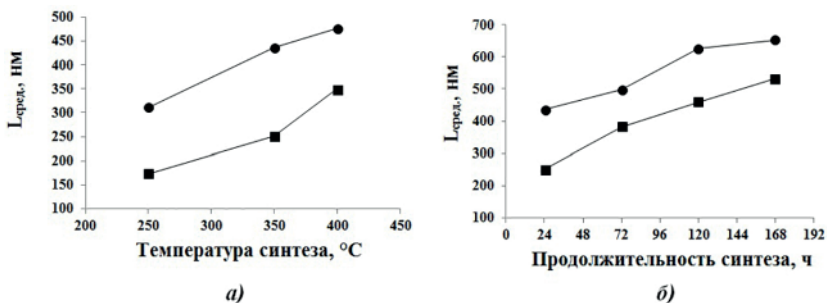
каляции жидких веществ в нанотрубки хризотила как природного, так и синтетического. В то же время преимущество синтетического хризотила перед природным — его чистота (отсутствие примесей), а также структурная однородность синтетического материала определяют наиболее эффективное использование нанотрубок синтетического хризотила для изучения процессов заполнения их различными водными растворами.

Мы исследовали процессы транспорта и химических превращений различных водных растворов, включая органические, локализованных в нанотрубках, и изучение их взаимодействия с нанотрубками разного химического состава, морфологии и размеров. Объектами настоящего исследования явились нанотрубки составов  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  со структурой хризотила. В качестве веществ, вводимых в нанотрубки, были использованы водные растворы гидроксидов и солей щелочных металлов (Na, K, Cs), а также водно-спиртовые растворы (метанола, этанола и пропанола).

Результаты исследования процессов роста нанотрубок Mg- и Ni-хризотиллов в гидротермальных условиях в осевом и радиальном направлениях позволили установить параметры синтеза, способствующие значительному увеличению длины и осевого отношения нанотрубок (длина/диаметр), оптимальных для эффективного применения нанотрубок в качестве армирующего компонента нанокompозитов на основе полиимидных матриц, обладающих повышенными термомеханическими и транспортными характеристиками.

Проведено исследование влияния температурно-временных параметров синтеза и введения в исходные смеси затравок на размеры нанотрубок хризотила составов  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [23, 24]. Установлено, что повышение температуры и продолжительности синтеза, а также введение добавок синтетического хризотила приводят к увеличению размеров нанотрубок, более значительному по осевому и в меньшей степени — по радиальному направлениям (рис. 3).

Важным фактором, влияющим на рост нанотрубок, является концентрация NaOH, увеличение которой благоприятствует росту нанотрубок в радиальном направлении, кроме того, установлен ступенчатый механизм роста трубок.



**Рис. 3.** Зависимость средней длины (нм) нанотрубок  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  от температуры (а) и продолжительности синтеза (б); с введением затравок и без затравок

По данным энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа образцов и обработанных растворами щелочей различной концентрации, выявлено быстрое и почти равномерное внедрение растворов в трубки в первые 2 и 4 ч обработки, отличающееся лишь количеством локализованных Na, K, Cs: наибольшим для калия, наименьшим — для натрия. Проникновение растворов в нанотрубки приводит к их взаимодействию с внутренним кремнекислородным слоем структуры хризотила с образованием силикатов соответствующих металлов, что подтверждается появлением на дифрактограммах обработанных образцов, помимо рефлексов хризотила, рефлексов этих фаз (рис. 4, а). Несмотря на однотипный характер процесса заполнения нанотрубок растворами разных гидроксидов, наблюдаются и некоторые особенности: содержание щелочного металла в нанотрубках различно, что, возможно, объясняется поляризующим действием катиона, которое уменьшается от Na к Cs. К тому же натриевые силикаты неустойчивы в воде. Известно, что водные растворы силикатов Na, K, Cs имеют более высокую вязкость по сравнению с водой и растворами гидроксидов, поэтому дальнейшее поступление растворов в нанотрубки затрудняется, несмотря на значительное расширение внутреннего канала нанотрубок и уменьшение толщины ее стенок. Тем не менее деструкции нанотрубок при их термической обработке ( $80^{\circ}\text{C}$ ) 1 М растворами до 10 ч не наблюдается, о чем сви-

детельствуют результаты их рентгенографического и электронно-микроскопического исследования (рис. 4).

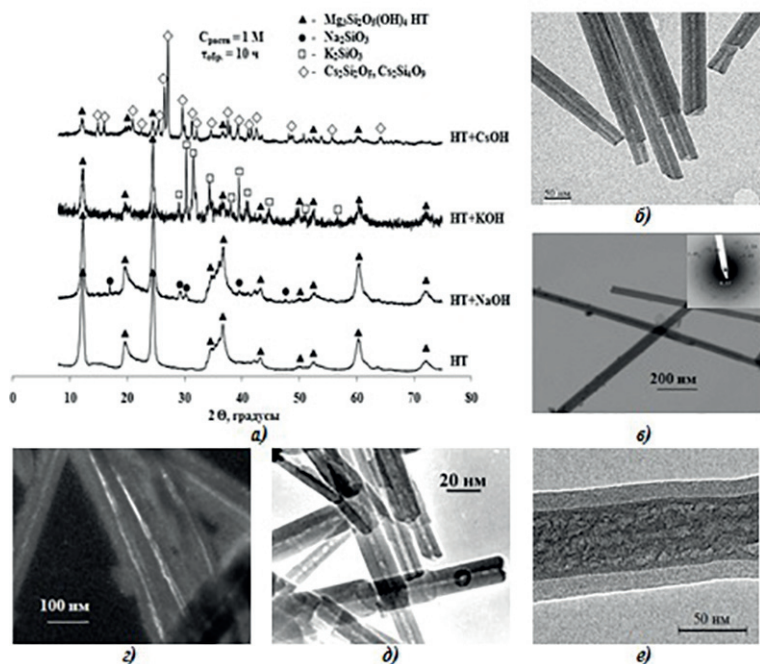


Рис. 4. а — рентгеновские дифрактограммы исходных и обработанных нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ; электронные микрофотографии б — исходные нанотрубки  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  и заполненные ( $c = 1 M$ ,  $t = 80 ^\circ C$ ,  $\tau = 10 ч$ ) в) и г) — NaOH; д) — KOH; е) — CsOH

Была проведена и более продолжительная обработка (до 24 ч) нанотрубок растворами CsOH, которая также не вызвала разрушения трубок.

Несколько иначе идут процессы интеркаляции водных растворов солей (хлоридов) тех же щелочных металлов. Зафиксирован рост содержания ионов щелочных металлов и хлора с увеличением продолжительности обработки.

Стоит также отметить, что зависимости содержания щелочного иона и хлора в нанотрубках от продолжительности выдержки в рас-

творях NaCl, KCl и CsCl практически совпадают. Электронно-микроскопические исследования показали, что во всех случаях в результате установления равновесия между жидкостью, локализованной в нанотрубках, и жидкой фазой раствора, окружающего трубки, происходит проникновение раствора соли как во внутренний канал нанотрубки, так и в межслоевые пространства структуры, приводящее к некоторому увеличению внешнего диаметра нанотрубок (рис. 5).

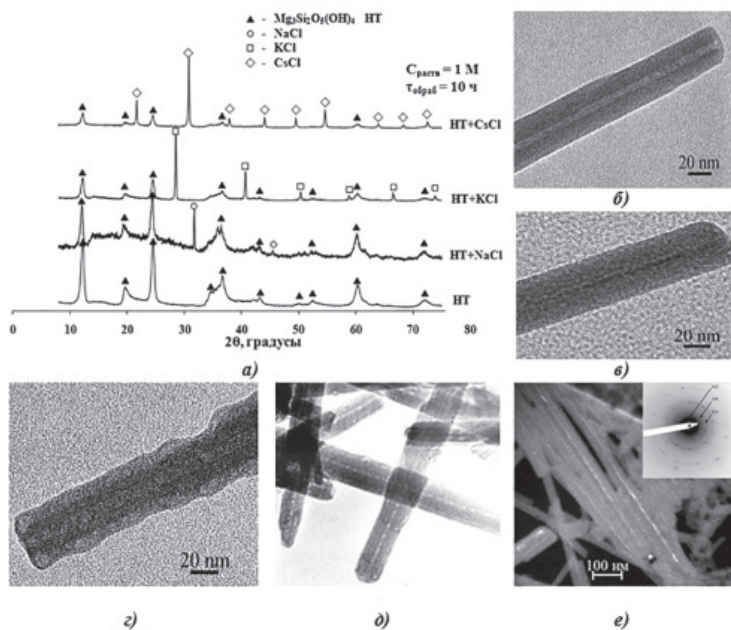


Рис. 5. а — рентгеновские дифрактограммы исходного и обработанных растворами хлоридов нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ; электронные микрофотографии б — исходных нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ; HT, заполненных растворами хлоридов (1 М, 80 °С, 10 ч) в, г — NaCl; д — KCl; е — CsCl

Это подтверждается результатами рентгенографического исследования образцов, показавшими повышение значения рефлекса (002), отвечающего межплоскостному расстоянию ( $d/n$ ) структуры хризотила, от 7.20 Å для исходных нанотрубок до 7.21 Å для нанотрубок об-

работанных дистиллированной водой, и 7.30–7.31 Å для нанотрубок, обработанных растворами хлоридов щелочных металлов. На темнопольных изображениях отчетливо видно заполнение внутреннего канала нанотрубки, причем катионы цезия как наиболее тяжелые отражают электроны сильнее всего. Кроме того, расчеты, проведенные по данным микродифракции, снятой с внутренней заполненной части нанотрубки, подтверждают наличие кубической фазы CsCl внутри нанотрубки (рис. 5, e) [25–28]. Подобным же образом происходит взаимодействие хризотила с нитратами цезия и калия.

Большой интерес представляло изучение влияния химического состава и диаметра нанотрубок хризотила на процесс их заполнения водными растворами. С этой целью были проведены исследования по обработке растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов нанотрубчатого Ni-хризотила, отличающегося меньшим внутренним диаметром трубок по сравнению с Mg-хризотилом [24].

Выявлена общая тенденция процесса интеркаляции растворов в нанотрубки обоих составов, по степени как заполнения составлены следующие ряды: KOH > CsOH > NaOH и CsCl > KCl > NaCl для обоих составов.

Однако заполнение нанотрубок Ni-хризотила происходит медленнее, в меньшем объеме и отличается равномерным характером внедрения растворов в нанотрубки.

Локализация интеркалированных в нанотрубки Ni-хризотила растворов различной химической природы аналогична таковой в нанотрубки Mg-хризотила. Рентгенографические и электронно-микроскопические исследования заполненных нанотрубок Ni-хризотила не зафиксировали разрушения их структуры и морфологии.

Для практического применения весьма перспективно изучение процесса взаимодействия нанотрубок хризотила с органическими веществами.

Так, образцы Mg-хризотила выдерживали в водно-спиртовых растворах (метилового, этилового, пропилового) концентрации 10–75 об.% при различных температурно-временных параметрах (22 и 50 °C, продолжительность от 1 до 24 ч).

В результате проведенного исследования выявлено взаимное влияние взаимодействия нанотрубок на состав, состояние и свойства

растворов (уменьшение их плотности, показателя преломления, увеличение pH) и растворов на структуру, морфологию и размеры нанотрубок. Для всех трех спиртов тенденции изменения их свойств после обработки образцов нанотрубчатого  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  имеют аналогичный характер, поэтому ниже приведены данные только по этиловому спирту (рис. 6).

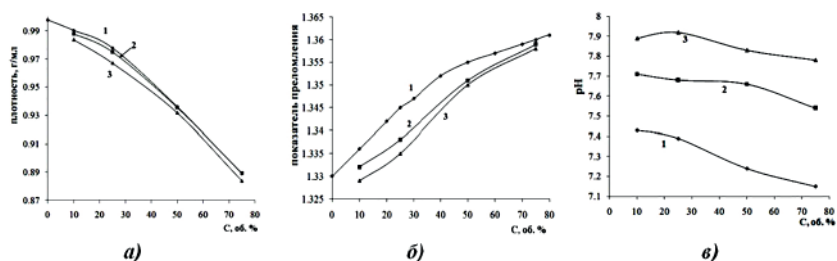


Рис. 6. а) плотность; б) показатель преломления и в) pH водно-этиловых растворов различной концентрации — перед обработкой (1) и после обработки ими нанотрубок хризотила в течение 24 ч при температурах 22 °С (2) и 50 °С (3)

Установлено, что растворы спиртов, как и солей, заполняют не только внутренний канал нанотрубок, но и межслоевые пространства структуры, отмечена частичная локализация водно-спиртовых растворов на поверхности нанотрубок [29].

Таким образом, полученные данные подтверждают возможность их использования в селективных мембранах для очистки воды и других жидкостей. При этом важно, что в сорбционных процессах сохраняется структура трубок даже при значительных воздействиях температуры, давления, времени, что дает возможность использовать их в экстремальных условиях, например на предприятиях ядерно-топливного цикла. Это свойство полученных нанореакторов (наноконтейнеров) особенно важно для таких областей применения, как иммобилизация и хранение газообразных и жидких веществ, в том числе радиоактивных, селективная сорбция отдельных компонентов растворов в технологиях очистки питьевой воды от тяжелых металлов и пестицидов, использование заполненных нанотрубок в производстве

проводящих пластиков, использование нанотрубок в фильтрах тонкой очистки и пермембранных мембранах.

Существенным фактором для промышленного использования трубчатых хризотилов в качестве наноконтейнеров является тот факт, что синтез их может быть осуществлен не только из химических реактивов, но и природного сырья — широко распространенных в природе Mg-оливинов и пироксенов, тальков, монтмориллонитов, а также из отходов асбообогатительных фабрик.

## Литература

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
2. Tenne R., Rao C.N.R. Inorganic nanotubes // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. 2004. Vol. 362. № 1823. P. 2099–2125.
3. Покропивный В.В. Неуглеродные нанотрубки (обзор). III. Свойства и применения // *Порошковая металлургия* 2002. № 3/4. С. 13–27.
4. Ивановский А.И. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 3. 203–224.
5. Rao C N. R., Nalh M. Inorganic nanotubes // *Dalton Trans*. 2003. № 1. P. 1–24.
6. Krivovichev S.V. Nanotubes in minerals and mineral-related system // *Minerals as Advanced materials. I* / Ed. By S.V. Krivovichev. Heidelberg: Springer. 2008. P. 213–228.
7. Pauling L. The structure of the chlorites // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 1930. Vol. 16. P. 578–582.
8. Jancar B., Suvorov D. The influence of hydrothermal — reaction parameters on the formation of chrysotile nanotubes // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 16. P. 25–29.
9. Falini G. Foresti E., Gazzano M., Guareltier A.F., Leoni M., Lesci I. G., Roveri N. Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals // *Chem. Eur. J*. 2004. № 10. P. 3043–3049.
10. Кoryткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов  $(\text{Mg, Fe, Co, Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  // *Физика и химия стекла*. 2010. Т. 30. № 1. С. 69–78.



11. Olson B. G., Decker J. J., Nazarenko S., Yudin V. E., Otaigbe J. U., Korytkova E. N., Gusarov V. V. Aggregation of chrysotile synthetic nanotubes in the bulk and solution probed by nitrogen adsorption and viscosity measurements // *J. Physical Chemistry*. 2008. Part C. 112 (33). P. 12943–12950.

12. Yudin V. E., Otaigbe J. U., Svetlichnyi V. M., Korytkova E. N., Almjasheva O. V., Gusarov V. V. Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites // *eXPRESS Polymer Letters*. 2008. Vol. 2 № 7. P. 485–493.

13. Гофман И. В., Светличный В. М., Юдин В. Е., Добродумов А. В., Диденко А. Л., Абалов И. В., Корыткова Э. Н., Гусаров В. В., Егоров А. И. Модификация пленок термостойких полиимидов добавками гидросиликатных и углеродных наночастиц с различной геометрией // *ЖОХ*. 2007. Т. 77. № 7. С. 1075–1080; Pederson M. R., Broughton J. Q. Nanocapillarity in fullerene tubules // *Phys. Rev. Lett*. 1992. V. 69. P. 2689–2692.

14. Кононова С. В., Корыткова Э. Н., Масленникова Т. П., Ромашкова К. А., Кручинина Е. В., Потокин И. Л., Гусаров В. В. Полимер-неорганические нанокompозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей // *ЖОХ*. 2010. Т. 80. № 6. С. 966–972.

15. Ugarte D., Stöckli T., Bonard J. M., Châtelain A., Heer W. A. Filling carbon nanotubes // 1998. *Applied Physics A*. Vol. 67. P. 101–105.

16. Chikkannanavar S. B., Taubert A., Luzzi D. E. Filling single wall carbon nanotubes with metal chloride and metal nanowires and imaging with scanning transmission electron microscopy // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 2002. Vol. 706. P. Z6.23.1–Z6.23.6.

17. Чернышева М. В., Киселева Е. А., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д., Киселева Н. А., Жигалина О. М., Крестинин А. В., Хатчисон Д. Л. Синтез и исследование нанокристаллов во внутренних каналах одностенных углеродных нанотрубках // *Альтернативная энергетика и экология*. 2008. № 1 (57). С. 22–29.

18. Запороцкова И. В., Лебедев Н. Г. Механизмы заполнения углеродных однослойных нанотрубок атомарным водородом // *Химическая физика*. 2006. Т. 25. № 5. С. 91–96.

19. Lee J. S., Min B., Cho K., Kim S., Park J., Lee Y. T., Kim N. S., Lee M. S., Park S. O., Moon J. T. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes and nanorods fabricated by coating and filling of carbon nanotubes with atomic-layer deposition // *Journal of Crystal Growth*. 2003. Vol. 254. P. 443–448.

20. Любутин И. С., Фролов К. В., Аносова О. А., Покатилов В. С., Око-труб А. В., Кудашов А. Г., Шубин Ю. В., Булушева Л. Г. Фазовые состояния и магнитные свойства наночастиц железа в каналах углеродных нанотрубок // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. В. 2 (8). С. 302–310.

21. Metraux C., Grobety B., Ulmer P. Filling of chrysotile nanotubes with metals // Materials Research Soc. 2002. Vol. 17. P. 1129–1135.

22. Кумзеров Ю. А., Парфентьев Л. С., Смирнов И. А., Мисиорек Х., Муха Я., Ежовский А. Теплопроводность кристаллического хризотилового асбеста // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 56–59.

23. Корыткова Э. Н., Бровкин А. С., Масленникова Т. П., Пивоварова Л. Н., Дроздова И. А. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 215–228.

24. Масленникова Т. П., Корыткова Э. Н. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 97–105.

25. Масленникова Т. П., Корыткова Э. Н., Гусаров В. В. Взаимодействие нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  с гидроксидом калия // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 3. С. 389–392.

26. Масленникова Т. П., Корыткова Э. Н., Дроздова И. А., Гусаров В. В. Взаимодействие водного раствора хлорида калия с нанотрубками на основе гидросиликата магния // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 3. С. 361–364.

27. Масленникова Т. П., Корыткова Э. Н. Водные растворы солей и гидроксида цезия в гидросиликатных нанотрубках состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 3. С. 427–435.

28. Масленникова Т. П., Корыткова Э. Н. Закономерности заполнения гидросиликатных нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  растворами гидроксида и хлорида натрия // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 4. С. 563–572.

29. Кряжева К. С., Корыткова Э. Н., Масленникова Т. П., Уголков В. Л. Взаимодействие нанотрубок хризотила с водно-спиртовыми растворами при различных температурно-временных параметрах // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 1. С. 149–160.

## Л. П. Мезенцева

# Ортофосфаты РЗЭ: от моно- до нанокристаллов

Пик изучения фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) пришелся на 70–80-е гг. прошлого столетия. Эти соединения привлекли внимание исследователей всего мира свойствами, интересными для различных областей науки и техники (люминофоры, лазеры, сегнетоэлектрики и т.д.).

Фосфатам РЗЭ характерно большое многообразие типов соединений: это оксифосфаты (с соотношением  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  6:1, 4:1, 3:1, 7:3); ортофосфаты (1:1)  $\text{LnPO}_4$ ; ряд фосфатов с общей формулой аниона  $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ , куда относятся пирофосфаты  $\text{Ln}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  при  $n = 2$ , три(поли)фосфаты (5:9)  $\text{Ln}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$  при  $n = 3$ , тетра(поли)фосфаты при  $n = 4$  и т.д.; метафосфаты (1:3)  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  и  $\text{Ln}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$  (последние называются тетраметафосфатами); пентафосфаты (или ультрафосфаты) (1:5) —  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

Помимо синтеза соединений и исследования их физико-химических свойств, изучали фазовые равновесия в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ – $\text{P}_2\text{O}_5$  в широкой области концентраций и температур. Фазовые диаграммы систем  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ – $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Er}_2\text{O}_3$ – $\text{P}_2\text{O}_5$ , исследованных в ИХС РАН, представлены в [1]. Исследования были инициированы д. х. н. Ираидой Адамовной Бондарь, заведующей Лабораторией гетерогенных равновесий, и осуществлены в рамках кандидатской диссертации Мезенцевой Л. П. [2], руководителем которой она являлась.

Для изучения фазовых равновесий в тугоплавких системах были специально разработаны и сконструированы уникальные установки — микропечь Галахова [3] и высокотемпературный микроскоп [4, с. 15].

В 80-х гг. синтезированы и исследованы физико-химические свойства большой серии поли- и монокристаллов фосфатов РЗЭ разного

типа и впервые проведена систематизация их свойств в пределах каждой гомологической группы (орто-, мета- и пентафосфатов) [1, 5]. Эти исследования впервые выявили высокотемпературную полиморфную форму  $GdPO_4$  тетрагональной сингонии, существующую выше  $1700^\circ C$  и характерную для ортофосфатов иттриевой подгруппы.

Кроме того, впервые были определены структуры некоторых типов фосфатов скандия [6], полученных в виде монокристаллов. Эти работы позволили проследить последовательность химических и структурных превращений, начиная с кислого однозамещенного  $Sc(H_2PO_4)_3$ , переходящего при нагревании с выделением воды в полифосфат  $ScH_2P_3O_{10}$ , а затем в цепочечную форму безводного метафосфата  $Sc(PO_3)_3$ . Последний, как было показано, претерпевает полиморфные превращения при дальнейшем нагревании в кольцевые метафосфаты сначала в виде шестерных  $(P_6O_{18})^{6-}$ , а затем в виде четверных  $(P_4O_{12})^{4-}$  колец.

Большое внимание привлекли спектральные свойства соединений и твердых растворов на их основе с высоким содержанием  $P_2O_5$  (мета- и пентафосфаты). Так, изучение спектрально-люминесцентных свойств пентафосфатов РЗЭ с различными активаторами проводили на серии монокристаллов различного состава. Благодаря этим исследованиям были выявлены аномально слабое концентрационное тушение люминесценции иона  $Nd^{3+}$  в твердых растворах  $La_{1-x}Nd_xP_5O_{14}$  даже при высоком содержании активатора (более 50 ат.%) и время жизни люминесценции, превышающее показатели известного иттриево-алюминиевого граната [7]. Таким образом, впервые в СССР был разработан новый эффективный лазерный материал, излучающий в ИК области спектра ( $\lambda = 1,06$  мкм).

Исследования серии монокристаллов  $LnPO_4$ , где  $Ln = Tb, Tm, Ho, Lu$ , относящихся к семейству редкоземельных ян-теллеровских соединений со структурой циркона ( $ZrSiO_4$ ), выявили ряд интересных физических эффектов. Так, для  $TbPO_4$  в диапазоне температур от 2 до 50 К в магнитных полях до 65 кЭ подтверждено существование магнитного и структурного фазового перехода при 2,2 К. Кроме того, в плоскости (001) при температурах выше фазового перехода обнаружена сильная анизотропия намагниченности. Зависимость намагни-

ченности от магнитного поля при  $H$ , параллельном  $[110]$ , имеет  $S$ -образный, нелинейный характер [8].

В подобных условиях эксперимента виртуальный эластик  $TmPO_4$  (соединение, в котором структурный фазовый переход не происходит, т.е. кристалл при всех температурах остается тетрагональным) обладает аномальной магнитострикцией при  $H$ , параллельном  $[100]$ , которая обусловлена корреляцией локальных ян-теллеровских искажений и составляет величину  $10^{-3}$ . Помимо этого, обнаружена сильная анизотропия магнитострикции: в базисной плоскости она изменяется на два порядка при изменении направления магнитного поля в этой плоскости [9, 10].

Все упомянутые здесь исследования свидетельствуют о том, насколько многообразны свойства фосфатов РЗЭ и что они еще далеко не исчерпаны.

XXI век — век нанотехнологий. Исследования в ИХС РАН во многом сосредоточились на наноразмерных объектах, в том числе на наноразмерных фосфатах РЗЭ.

Развитие современной техники в значительной степени определяется разработкой и внедрением в производство новых материалов, среди которых важное место занимают материалы на основе фосфатов, перспективные в качестве защитных покрытий, катализаторов при окислительном дегидрировании бутана и изобутана, лазерных сред, люминофоров, сцинтилляторов, термоизоляторов и др. Кроме того, керамика на основе ортофосфатов РЗЭ, в том числе композитная, рассматривается как материал для иммобилизации радиоактивных отходов и как перспективный конструкционный материал.

Высокий уровень надежности иммобилизации высокоактивных отходов актинид-редкоземельной фракции может обеспечить включение их в керамические материалы с высокой химической стойкостью и большой изоморфной емкостью по отношению к изотопам этой группы. К таким материалам в настоящее время относят керамику Synroc, NZP-керамику и стеклокерамику. Конкуренцию им могут составить керамические материалы из нанокристаллических ортофосфатов РЗЭ, которые являются химически стойкими по отношению к водным растворам  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $NaOH$ ,  $NH_4OH$ , по отношению к агрессив-

ным расплавам металлов, в том числе урана, а также являются тугоплавкими — плавятся при температуре около 2000 °С [1, 11].

Другим перспективным направлением применения керамики является изготовление из нее деталей для энергетических установок. Современные проблемы энергетики связаны как с повышением коэффициента полезного действия всего технологического цикла производства и потребления энергии, так и с поисками новых и использованием возобновляемых источников энергии. Эффективное и экономичное использование энергетических ресурсов может быть осуществлено за счет применения качественно новых материалов с требуемыми свойствами, обеспеченными нанотехнологиями.

В настоящее время одной из тенденций является отказ от наращивания единичной мощности крупных агрегатов и возрастание интереса к установкам малой и средней мощности, в частности высокооборотных микро-, мини-турбогенераторов в широком диапазоне мощностей от десятков до сотен киловатт при частотах вращения от 15 000 до 90 000 мин<sup>-1</sup>.

Материалы, используемые в мини-турбогенераторных установках, должны быть легкими и прочными. Для получения приемлемой эффективности работы энергетическое оборудование должно работать при температурах 1200–1500 °С практически без охлаждения, что и делает целесообразным применение керамических материалов.

Прогресс в этой области зависит от улучшения механических, теплофизических, технологических свойств керамики и высокопрочных материалов для роторов высокооборотных генераторов.

Разработка физико-химических основ получения керамических образцов из наноразмерных ортофосфатов отвечает критическим технологиям, выделенным РФ в перечне 2011 г.: нано-, био-, информационные, когнитивные технологии и технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом.

Наши исследования направлены на синтез наноразмерных в порошкообразном виде ортофосфатов РЗЭ и получение плотных керамических образцов на их основе. Эти работы являются оригинальными и не имеют аналогов в РФ.

Для получения продуктов высокой дисперсности и заданного химического состава с однородным распределением элементов в продукте использовали золь-гель метод, в полной мере отвечающий этим требованиям [12].

Так, золь-гель методом синтезированы наноразмерные ортофосфаты  $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  Ln = (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Lu и Y) со средним размером частиц, не превышающим 10–20 нм. Эти данные подтверждены как расчетами по формуле Шеррера, так и непосредственными измерениями на электронном микроскопе [13], (рис. 1 и 2).



Рис. 1. Микрофотография наночастиц  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (просвечивающая электронная микроскопия)

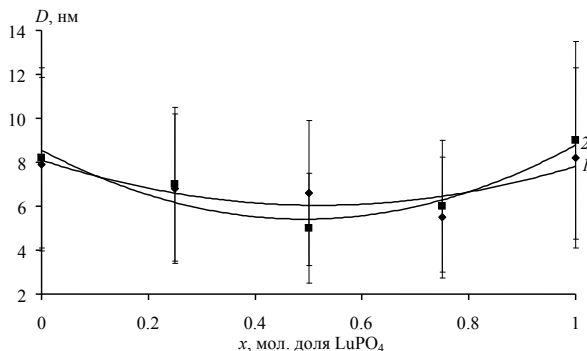


Рис. 2. Зависимость среднего размера ( $D$ ) наночастиц  $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от состава ( $x$ ): данные РФА (1), просвечивающей электронной микроскопии (2)

Впервые проведен синтез ортофосфатов в бинарных системах, где компоненты принадлежат одной ( $YPO_4$ - $LuPO_4$ - $H_2O$ ) или разным структурным подгруппам ( $LaPO_4$ - $YPO_4$ - $H_2O$ ,  $LaPO_4$ - $LuPO_4$ - $H_2O$ ) во всем диапазоне концентраций [11, 13–17].

Впервые методами РФА и ДТА(ДСК)/ТГ определены пределы взаимной растворимости компонентов в наноразмерном состоянии в каждой из систем (табл. 1) и изучено их термическое поведение, построены температурные зависимости размера зерен нанокристаллических продуктов (рис. 3–5).

Проведенные исследования показали, что влияние дисперсности образцов ортофосфатов проявляется в нивелировании температуры перехода из гексагональной формы в моноклинную, который лежит в интервале 500–600 °С для всех исследованных наноразмерных ортофосфатов ( $La$ - $Dy$ ), в то время как для объемных образцов, по литературным данным, этот интервал в зависимости от катиона возрастает от 400 (для лантана) до 900 °С (для диспрозия).

Показано, что в бинарных системах образование непрерывных серий твердых растворов наблюдается между компонентами, принадлежащими одному структурному типу  $YPO_4$ - $LuPO_4$ - $H_2O$  (табл. 1).

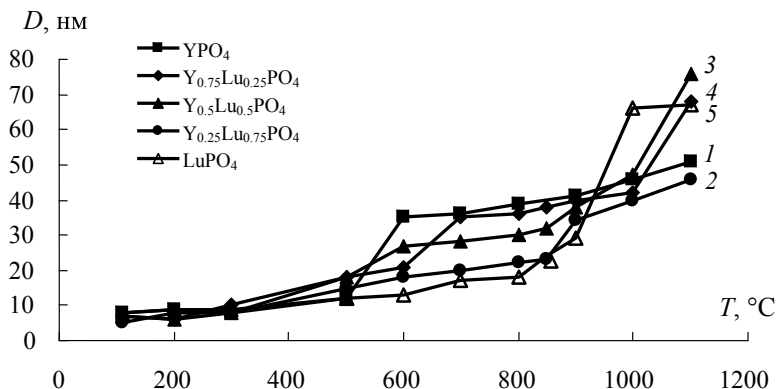


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц ( $D$ ) образцов  $Y_{1-x}Lu_xPO_4 \cdot nH_2O$  от температуры обжига  $T$ , °С (1 ч)



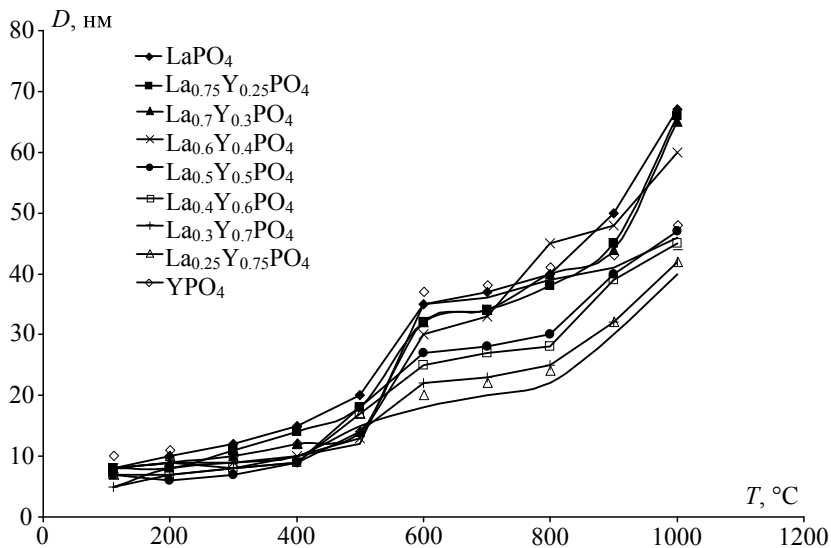


Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц ( $D$ ) образцов  $La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot (nH_2O)$  от температуры обжига  $T$ , °C (1 ч)

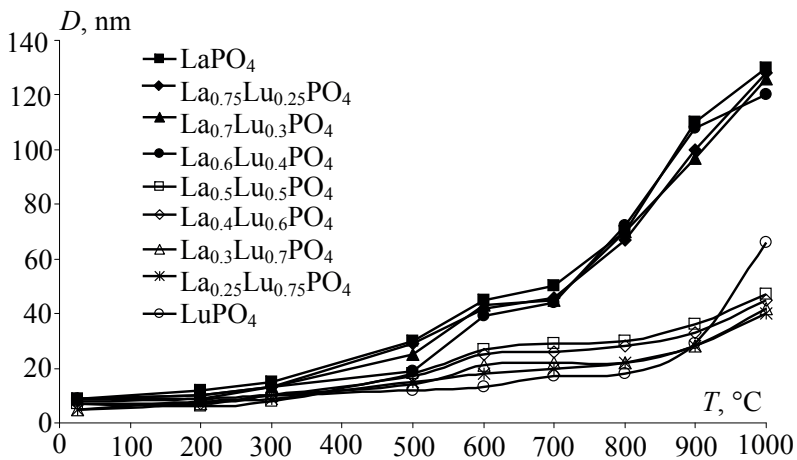


Рис. 5. Зависимость размера частиц ( $D$ ) образцов  $La_{1-x}Lu_xPO_4 \cdot (nH_2O)$  от температуры обжига  $T$ , °C (1 ч)

**Таблица 1.** Концентрационные области существования гексагональных ( $Ln_{1-x}Lu_xPO_4 \cdot nH_2O$ ), моноклинных и тетрагональных твердых растворов ( $Ln_{1-x}Lu_xPO_4$ ) в изученных бинарных системах ортофосфатов РЗЭ в пределах изученных температур

Твердые растворы	Сингония	Температура, °С	Изоморфная емкость
$YPO_4-LuPO_4-H_2O$			
$Y_{1-x}Lu_xPO_4 \cdot nH_2O$	тетрагональная	до 1200	полная взаимная растворимость
$LaPO_4-YPO_4-H_2O$			
$La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$	гексагональная	до 600	$0 \leq x \leq 0,5$
$La_{1-x}Y_xPO_4$	моноклинная	600–1000	$0 \leq x \leq 0,7$
$La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot (nH_2O)$	тетрагональная	до 1000	$0,1 > x$
$LaPO_4-LuPO_4-H_2O$			
$La_{1-x}Lu_xPO_4 \cdot nH_2O$	гексагональная	до 600	$0 \leq x \leq 0,4$
$La_{1-x}Lu_xPO_4$	моноклинная	600–1100	$0 \leq x \leq 0,2(0,25)$
$La_{1-x}Lu_xPO_4 \cdot (nH_2O)$	тетрагональная	до 1100	$0,1 > x$

Системы, в которых компоненты принадлежат разным структурным подгруппам, характеризуются ограниченной взаимной растворимостью уже при низких температурах ( $LaPO_4-YPO_4-H_2O$  и  $LaPO_4-LuPO_4-H_2O$ , табл. 1), однако пределы растворимости значительно выше, чем для компонентов с микронным размером зерен. Например, взаимная растворимость компонентов в системе  $LaPO_4-YbPO_4$ , оцененная для поликристаллических образцов из частиц микронного размера, мала и составляет 3–5% с той и другой стороны [3].

Наши опыты показали, что наноразмерные порошки ортофосфатов в рассматриваемых системах позволяют получить, несмотря на сложность процессов спекания (удаление воды, фазовые переходы гексагональная форма → моноклинная форма, изменение морфологии наночастиц), плотную керамику с высокой микротвердостью (3–7 ГПа) и низкой открытой пористостью (0,1–0,2%) (табл. 2) при сравнительно низкой температуре (1000 °С, 24 ч). При этом средний размер зерен керамики не превышал 0,5 мкм (рис. 6).

Таблица 2. Открытая пористость и микротвердость керамических образцов  $La_{1-x}Y_xPO_4$  спеченных при 1000 °С из нанопорошков (давление прессования 8–10 МПа).

Образец	Открытая пористость, %	Микротвердость, ГПа ( $\pm 0,1$ )				
		Время обжига, ч				
		1	6	12	24	48
$LaPO_4$	0,13				5,1	
$La_{0,9}Y_{0,1}PO_4$	—	1,5	2,1	2,8	5,3	6,1
$La_{0,75}Y_{0,25}PO_4$	0,13				5,8	
$La_{0,7}Y_{0,3}PO_4$	0,14				5,4	6,3
$La_{0,6}Y_{0,4}PO_4$	0,14				6,0	
$La_{0,5}Y_{0,5}PO_4$	0,13	2,0	3,0	3,8	5,9	6,9
$La_{0,4}Y_{0,6}PO_4$	0,17				3,8	
$La_{0,3}Y_{0,7}PO_4$	0,18				3,9	
$La_{0,25}Y_{0,75}PO_4$	0,20				2,8	3,9
$YPO_4$	0,12				3,1	

Микроструктура керамических образцов представлена на рис. 6. Микрофотографии свидетельствуют о полиэдрической форме зерен, образовавшихся в процессе спекания, и низкой пористости образцов.

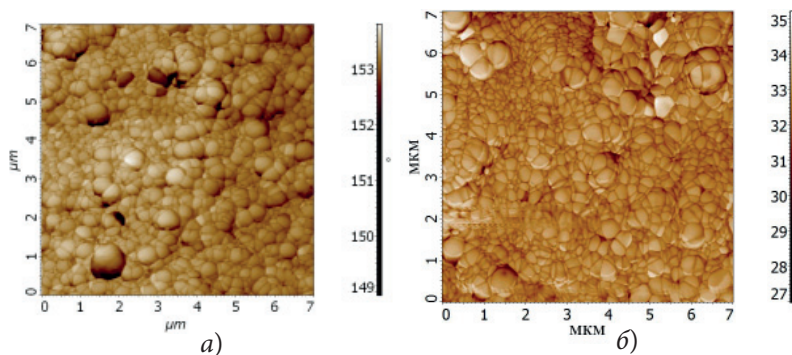


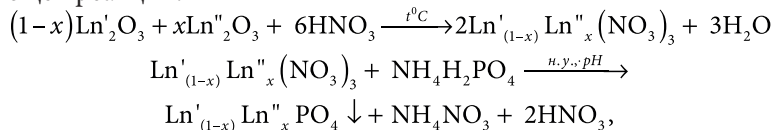
Рис. 6. Снимки, полученные с излома таблеток керамических образцов  $La_{0,9}Y_{0,1}PO_4$  (а) и  $La_{0,5}Y_{0,5}PO_4$  (б) после спекания при 1000 °С 24 ч: 2D-изображение (атомно-силовая микроскопия)

Температура плавления индивидуальных ортофосфатов РЗЭ, по нашим и литературным данным, лежит в интервале 1850–2050 °С, для образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$  она составила 1875–2050 °С.

На основании проведенных исследований получен патент РФ на изобретение «Способ получения керамики на основе ортофосфатов редкоземельных элементов», заявка № 2012123785 от 07.06.2012, по которой принято решение о выдаче патента от 16.10.2013, МПК: C04B35/447, C04B35/50, C04B35/624, патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, авторы Мезенцева Л. П., Осипов А. В., Уголков В. Л., Пугачев К. Э., Кручинина И. Ю.

Для повышения физико-механические характеристик керамических образцов на основе наноразмерных ортофосфатов РЗЭ был использован новый подход к синтезу исходных порошков (золь-гель, основанный на приеме обратного осаждения) [18].

В случае метода прямого осаждения синтез осуществляли по следующей реакции:



согласно которой к водному раствору нитрата РЗЭ (или смеси РЗЭ) приливали осадитель ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) для образования коллоидного раствора — взвешенных частиц дисперсной фазы  $\text{Ln}'_{(1-x)}\text{Ln}''_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , которые затем коагулируют при добавлении в систему раствора аммиака до рН около 7.

В случае метода обратного осаждения к раствору осадителя ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) медленно приливали раствор нитрата РЗЭ (или смеси РЗЭ). При этом исходные растворы нитрата и однозамещенного фосфата аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) предварительно фильтровали, чтобы избежать их «структурирования», и только после этого к раствору осадителя приливали раствор нитрата РЗЭ (или смеси РЗЭ). Весь этот комплекс мер был осуществлен для снижения агломерации наночастиц ортофосфатов, образующихся в результате приведенной реакции.

Кроме того, использование предварительной термообработки порошков для удаления воды при сохранении высокой степени их дис-

перности благоприятно сказалось на дальнейшем их спекании, как это показал ход dilatометрических кривых (рис. 7, 8) в сравнении с образцами, полученными прямым осаждением (рис. 9).

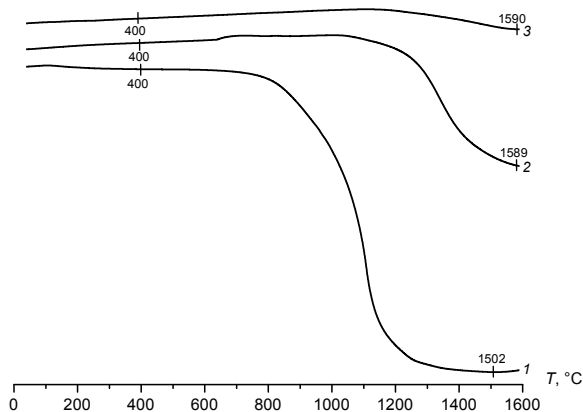


Рис. 7. Кривые dilatометрии образцов состава  $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$ : исходного (1) и предварительно отожженных при 1000 °С, 24 ч (2) и 1200 °С, 24 ч (3) (обратное осаждение)

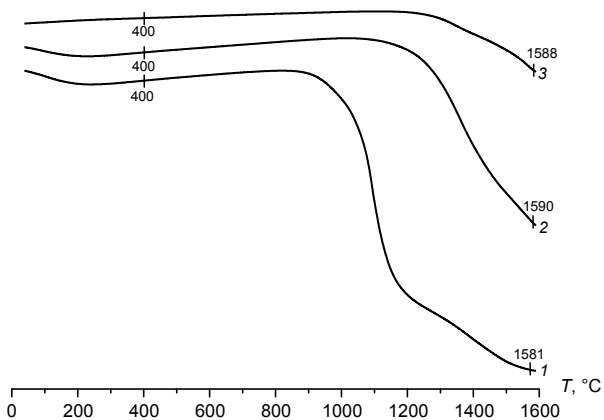
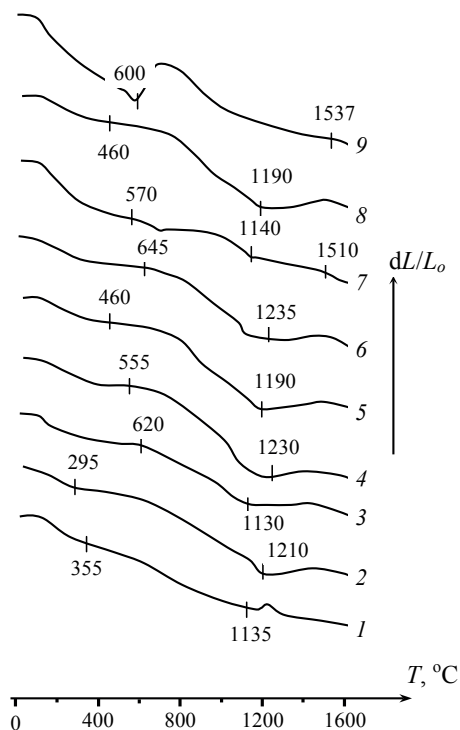


Рис. 8. Кривые dilatометрии образцов состава  $La_{0.5}Y_{0.5}PO_4$ : исходного (1) и предварительно отожженных при 1000 °С, 24 ч (2) и 1200 °С, 24 ч (3) (обратное осаждение)



**Рис. 9.** Кривые дилатометрии образцов состава  $La_{1-x}Y_xPO_4(nH_2O)$ :  $LaPO_4$  (1),  $La_{0,75}Y_{0,25}PO_4$  (2),  $La_{0,7}Y_{0,3}PO_4$  (3),  $La_{0,6}Y_{0,4}PO_4$  (4),  $La_{0,5}Y_{0,5}PO_4$  (5),  $La_{0,4}Y_{0,6}PO_4$  (6),  $La_{0,3}Y_{0,7}PO_4$  (7),  $La_{0,25}Y_{0,75}PO_4$  (8),  $YPO_4$  (9) (прямое осаждение)

Ход кривых позволяет сделать вывод о том, что керамический образец состава  $La_{0,9}Y_{0,1}PO_4$ , полученный обратным осаждением и предварительно обожженный при 1200 °С (24 ч), демонстрирует наименьшую усадку при спекании до 1600 °С.

Полученные дилатометрические кривые позволили оценить температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) образцов  $La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$  в интервале температур 400–1000 °С и провести сравнение полученных данных с имеющимися величинами для образцов, синтезированных прямым осаждением (табл. 3). Сравнение позволяет сделать вывод о том, что в целом метод обратного осаждения и предварительный обжиг нанопорошков (700–850 °С) благоприятно влияют на термическое поведение керамических образцов, обеспечивая меньшую их усадку при спекании.

Таблица 3. ТКЛР керамических образцов в системе  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$  в интервале 400–1000 °С

Образец	Условия предварительной термообработки, °С	ТКЛР ( $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	
		Обратное осаждение	Прямое осаждение
$\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{PO}_4$	—	2,9	—
	1000	8,2	7,6
	1200	8,7	12,3
$\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$	—	6,6	—
	1000	4,1	12,4
	1200	8,6	9,1

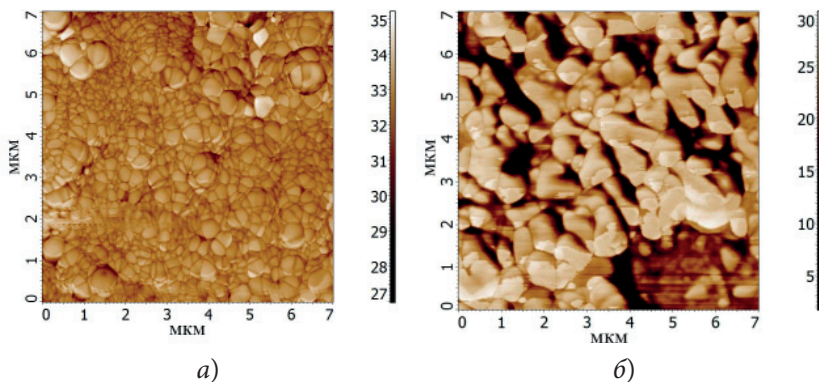
Измеренные открытая пористость и микротвердость керамических образцов в системе  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$  представлены в табл. 4, 5. Приведенные данные свидетельствуют о том, что микротвердость керамических образцов заметно возрастает с увеличением температуры обработки, в то время как увеличение времени спекания порошков не всегда благоприятно сказывается на величине микротвердости. Причиной этого может являться анизотропный рост зерен при нагревании (рис. 10).

Таблица 4. Значения микротвердости керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ , спеченных при 1000 и 1200 °С (1 ч) из порошков, полученных обратным осаждением (давление прессования 8–10 МПа)

Состав образца	Время обжига, ч	Открытая пористость, %	Микротвердость, ГПа, $\pm 0,1$	
			Температура, °С	
			1000	1200
$\text{LaPO}_4$	1	0,13	10,7	23,9
$\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{PO}_4$	1	0,13	10,9	24,9
$\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{PO}_4$	1	0,14	18,7	41,0
$\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$	1	0,13	10,5	18,8
$\text{La}_{0,3}\text{Y}_{0,7}\text{PO}_4$	1	0,18	9,3	17,3
$\text{La}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{PO}_4$	1	0,20	10,2	19,7
$\text{La}_{0,1}\text{Y}_{0,9}\text{PO}_4$	1	0,18	13,5	22,6
$\text{La}_{0,05}\text{Y}_{0,95}\text{PO}_4$	1	0,19	12,1	21,4
$\text{YPO}_4$	1	0,18	11,8	20,9

**Таблица 5.** Значения микротвердости керамических образцов  $La_{1-x}Y_xPO_4$ , спеченных при 1000 и 1200 °С (24 ч) из порошков, полученных обратным осаждением (давление прессования 100 МПа)

Состав образца	Время обжига, ч	Микротвердость, ГПа, $\pm 0,1$	
		Температура, °С	
		1000	1200
$LaPO_4$	24	10,8	27,5
$La_{0,9}Y_{0,1}PO_4$	24	8,0	14,7
$La_{0,7}Y_{0,3}PO_4$	24	8,8	17,4
$La_{0,5}Y_{0,5}PO_4$	24	6,6	17,4
$La_{0,3}Y_{0,7}PO_4$	24	10,9	17,7
$La_{0,2}Y_{0,8}PO_4$	24	10,5	22,0
$La_{0,1}Y_{0,9}PO_4$	24	11,4	20,5
$La_{0,05}Y_{0,95}PO_4$	24	7,7	15,4
$YPO_4$	24	12,4	20,9



**Рис. 10.** Снимки, полученные на атомно-силовом микроскопе с излома таблетки керамического образца  $La_{0,5}Y_{0,5}PO_4$  после спекания при 1000 °С (24 ч) — а, и 1200 °С (24 ч) — б, 2D-изображение

Важной характеристикой керамических образцов являются их прочностные качества. Средние величины предела прочности при поперечном изгибе при комнатной и высоких температурах (1000 и 1200 °С) представлены в табл. 6.



**Таблица 6.** Прочность при изгибе керамических образцов в системе  $LaPO_4$ - $YPO_4$  предварительно обожженных при 1000 °С и 1200 °С, 24 ч, измеренная при 1000 °С

Образец	Температура, °С	Прочность, МПа, ±20%
$La_{0,9}Y_{0,1}PO_4$	1000	20,9
	1200	25,4
$La_{0,7}Y_{0,3}PO_4$	1000	14,9
	1200	24,9
$La_{0,5}Y_{0,5}PO_4$	1000	11,7
	1200	16,3
$La_{0,3}Y_{0,7}PO_4$	1000	12,9
	1200	14,7
$La_{0,2}Y_{0,8}PO_4$	1000	11,8
	1200	13,2
$La_{0,05}Y_{0,95}PO_4$	1000	6,8
	1200	8,7

Результаты исследования показали перспективность использования фосфатной керамики из наноструктурированных ортофосфатов РЗЭ в различных областях техники, поскольку они обладают огнеупорностью (температура плавления ортофосфатов РЗЭ около 2000 °С), коррозионной стойкостью и химической инертностью (не окисляются на воздухе, стабильны в агрессивных средах), плотность образцов в системах с La, Y, Sc лежит в пределах 3–5 г/см<sup>3</sup>, коэффициент теплопроводности для  $LnPO_4$  лежит в интервале 3–4 Вт/м·К при комнатной температуре и снижается до 1,3–1,9 Вт/м·К при 1000 °С (литературные данные), высокой твердостью (до 30 ГПа).

## Литература

1. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 2 / Отв. Ред. Ф. Я. Галахов. Л.: Наука, 1986. 359 с. 2. Галахов Ф. Я. Высокотемпературная микрочечь для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких окислов // Современные

методы исследования силикатов и строительных материалов. М.: Гостройиздат, 1960. С. 178–182.

3. Мезенцева Л. П. Фазовые диаграммы двойных систем и твердые растворы фосфатов редкоземельных элементов: Дис. ... к. х. н. ИХС АН СССР. Л., 1983. 192 с. 4. Торопов Н. А., Бондарь И. А., Лазарев А. Н., Смолин Ю. И. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Л.: Наука, 1971. 230 с., ил.

5. Bondar I. A., Mezentsseva L. P. Single crystals of rare earth oxides: constitution and properties // Progr. Cryst. Growth and Charact. 1988. Vol. 16. № 4. P. 81–141.

6. Доманский А. И. Кристаллические структуры фосфатов скандия и некоторых смешанных фосфатов натрия, магния, кальция: Дис. ... к. х. н. ИХС АН СССР. Л., 1987. 121 с. 7. Бондарь И. А., Денкер Б. И., Доманский А. И., Мамедов Т. Г., Мезенцева Л. П., Осико В. В., Щербakov И. А. Исследование эффекта аномально слабого тушения люминесценции ионов  $\text{Nd}^{+3}$  в кристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 2. С. 302–309.

8. Андроненко С. И., Бажан А. Н., Мезенцева Л. П., Бондарь И. А., Иоффе В. А. Магнитные свойства  $\text{TbPO}_4$  в сильных магнитных полях // ФТТ. 1984. Т. 26. № 8. С. 2473–2479.

9. Иоффе В. А., Андроненко С. И., Бондарь И. А., Мезенцева Л. П., Бажан А. Н., Базан Ч. Анизотропия магнитных свойств парамагнетика Ван-Флека  $\text{TmPO}_4$  // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. № 11. С. 586–590.

10. Абдулсабиров Р. Ю., Андроненко С. И., Мезенцева Л. П., Бондарь И. А., Иоффе В. А. Анизотропия магнитных взаимодействий в  $\text{TmPO}_4$  // ФТТ. 1981. Т. 23. № 2. С. 582–584.

11. Мезенцева Л. П., Кручинина И. Ю., Осипов А. В., Кучаева С. К., Уголков В. Л., Пугачев К. Э. Керамика из наноразмерных порошков ортофосфатов системы  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 5. С. 675–686.

12. Шевченко В. Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 112 с. 13. Osipov A. V., Drozdova I. A., Mezentsseva L. P., Gusarov V. V. Growth kinetics of nanosized rare earth orthophosphates and their solid solutions, and ceramics based on them // Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites, Topical meeting of the European Ceramics Society: 2004. Book of Abstracts. St.-Petersburg: VVM. co. Ltd., 2004. P. 62–63.

14. Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Дроздова И. А., Кучаева С. К., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Кристаллизация и термические превращения в нанокристаллах системы  $\text{YPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 235–240.

15. Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Дроздова И. А., Кучаева С. К., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Получение и термические превращения нанокристаллов в системе  $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 4. С. 568–574.

16. Масленникова Т. П., Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Дроздова И. А., Кучаева С. К., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Синтез, взаимная растворимость и термическое поведение нанокристаллов в системе  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 3. С. 435–440.

17. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Popova V., Yakovlev A., Maslennikova T. Solid solutions and thermal transformations in the nanosized  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  systems // J. Ceram. Sci. Tech. 2014. Vol. 5. № 3. P. 237–244.

18. Мезенцева Л. П., Кручинина И. Ю., Осипов А. В., Уголков В. Л., Попова В. Ф., Лапенков А. Ю. Влияние особенностей синтеза на физико-химические свойства нанопорошков и керамических образцов ортофосфатов РЗЭ // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 905–909.

*Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко*

**ИХС РАН — 80 ЛЕТ.  
Современные проблемы  
неорганической химии**

Корректор *В. Ю. Ганчурина*  
Верстка *А. В. Ганчурина*

Формат 60×84  $\frac{1}{16}$ . Заказ № 23255.  
Подписано в печать 20/02/2016 г.  
Тираж 150 экз.

Отпечатано в типографии «Art-Xpress»  
199155, Санкт-Петербург, В.О., ул. Уральская, дом 17/ 3, офис 4  
Тел.: 8(812)331-3322  
E-mail: [zakaz@art-xpress.ru](mailto:zakaz@art-xpress.ru) <http://www.art-xpress.ru>