

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

На правах рукописи

Пшенко Ольга Андреевна

**Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых
стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков
на их основе**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Антропова Татьяна Викторовна

Санкт-Петербург – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	16
1.1. Двухфазные стекла	17
1.1.1. Современные представления о фазовом разделении в оксидных стеклообразующих щелочноборосиликатных системах	17
1.1.2. Двухфазные трехкомпонентные щелочноборосиликатные стекла	18
1.1.2.1. Структура	20
1.1.2.2. Свойства	26
1.1.3. Двухфазные четырехкомпонентные щелочноборосиликатные стекла (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)	33
1.1.4 Двухфазные четырехкомпонентные щелочноборосиликатные стекла (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)	36
1.2. Высококремнеземные пористые стекла	42
1.2.1. Общие представления о получении, структуре и областях применения пористых стекол	42
1.2.2. Пористые стекла на основе двухфазных $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекол	50
1.2.3. Пористые стекла на основе двухфазных $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекол	51
1.3. Наноструктурированные композиционные материалы на основе нанопористых силикатных матриц	54
1.3.1. Композиционные материалы со свойствами сегнетоэлектриков	56
1.3.2. Композиционные материалы со свойствами мультиферроиков	66
Заключение по главе 1	71
Глава 2. Объекты и методы исследования	73
2.1. Объекты	73
2.1.1. Двухфазные стекла	73

2.1.2. Пористые стекла	77
2.1.3. Композиционные материалы	79
2.2. Методы	80
2.2.1. Методы синтеза.	80
2.2.1.1. Синтез двухфазных стекол	80
2.2.1.2. Синтез пористых стекол	82
2.2.1.3. Синтез композиционных материалов.	83
2.2.2. Методы исследования.	84
2.2.2.1. Исследование химического состава	84
2.2.2.2. Исследование структуры.	86
2.2.2.3. Исследование свойств.	89
2.2.2.3.1. Плотность	89
2.2.2.3.2. Химическая устойчивость	90
2.2.2.3.3. Спектрально-оптические свойства	94
2.2.2.3.4. Электрические свойства	96
2.2.2.3.5. Магнитные свойства	97
Глава 3. Экспериментальные результаты и обсуждение	99
3.1 Стекла и композиционные материалы на основе системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	99
3.1.1. Двухфазные натриевокалиевоборосиликатные стекла	99
3.1.1.1. Структура двухфазных $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ стекол.	100
3.1.1.2. Свойства двухфазных $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ стекол	103
3.1.1.2.1. Плотность	103
3.1.1.2.2. Спектрально-оптические свойства	106
3.1.1.2.3. Электрические свойства	108
3.1.1.2.4. Химическая устойчивость	112
3.1.2. Пористые стекла на основе двухфазных натриевокалиевоборосиликатных стекол	122
3.1.2.1. Структура пористых стекол	122
3.1.2.2. Электрические свойства пористых стекол	124

3.1.3. Наноструктурированные композиционные материалы на основе натриевокалиевоборосиликатных стекол	126
3.1.3.1. Структура композиционных материалов на основе натриевокалиевоборосиликатных стекол	126
3.1.3.2. Электрические свойства композиционных материалов на основе натриевокалиевоборосиликатных стекол	131
3.2. Стекла и композиционные материалы на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	133
3.2.1. Двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла	133
3.2.1.1. Структура двухфазных $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекол	134
3.2.1.2. Свойства двухфазных $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекол	140
3.2.1.2.1. Плотность	140
3.2.1.2.2. Спектрально-оптические свойства	141
3.2.1.2.3. Электрические свойства	144
3.2.1.2.4. Химическая устойчивость	147
3.2.2. Пористые стекла на основе двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол	153
3.2.2.1. Структура пористых стекол	153
3.2.2.2. Свойства пористых стекол	160
3.2.2.2.1. Спектрально-оптические свойства	160
3.2.2.2.2. Электрические свойства	163
3.2.2.2.3. Магнитные свойства	165
3.2.3. Наноструктурированные композиционные материалы на основе железосодержащих натриевоборосиликатных стекол	168
3.2.3.1. Структура композиционных материалов на основе железосодержащих натриевоборосиликатных стекол	168
3.2.3.2. Свойства композиционных материалов на основе железосодержащих натриевоборосиликатных стекол	171
3.2.3.2.1. Электрические свойства	171

3.2.3.2.2. Магнитные свойства	15
Заключение.	177
Список цитированной литературы	180
Список сокращений и условных обозначений.	211

Введение

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основная цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и основных публикациях.

Актуальность работы

Создание новых наноструктурированных композиционных материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами [1], является важной задачей, решение которой направлено на минимизацию функциональных элементов современной аппаратурной базы микроэлектроники.

В настоящее время актуально создание материалов, в том числе, композиционных, со свойствами сегнетоэлектриков (см. обзор в [2]), а также со свойствами мультиферроиков [3], которые могут быть использованы, например, при изготовлении элементов памяти или долговременных носителей информации, высокоемкостных конденсаторов, микроскопических источников питания и др. Перспективным способом изготовления наноструктурированных композиционных материалов (НКМ) является внедрение соответствующего допанта, свойствами которого определяются свойства синтезируемого НКМ, в пористые матрицы, в том числе, высококремнеземные пористые стекла (ПС), которые получают в результате сквозного травления щелочноборосиликатных двухфазных стекол (ДФС) в растворах минеральных кислот [4, 5]. Помимо большой практической значимости такие работы имеют фундаментальный научный характер, заключающийся в установлении влияния размерного эффекта и топологии ПС на макроскопические свойства НКМ на их основе.

В связи с этим актуальным является проведение комплексных исследований, которые включают разработку физико-химических методик синтеза и получение

новых пористых стекол с регулируемыми параметрами структуры порового пространства и модифицированным химическим составом, создание новых композиционных сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов на их основе, а также изучение взаимосвязи их структуры и свойств, чему и посвящена диссертационная работа.

Степень разработанности тематики

Для создания НКМ с сегнетоэлектрическими свойствами используют различные силикатные матрицы, в том числе, ПС ([2, 6] и обзоры в них). Сегнетоэлектрики вводят в поры матриц большей частью из солевых расплавов. При этом существует вероятность невозпроизводимости фазовой структуры НКМ вследствие того, что при погружении воздушно-заполненной нанопористой матрицы в расплав не весь объем пор может быть равномерно заполнен, а нагревание сегнетоэлектрика до температуры плавления и последующее охлаждение до комнатной температуры сопровождается фазовыми переходами. Для внедрения сегнетоэлектриков из солевых растворов успешно применяют либо высокоупорядоченные мезопористые силикатные материалы, например, MCM-41 [6], либо диэлектрические силикатные пористые стекла с наноразмерными порами (главным образом ≥ 20 нм [2, 7]). Для получения мезопористых силикатов обычно используют поверхностно-активные вещества и кремнийорганические соединения, обладающие токсичностью, что делает изготовление матриц из силикатных ПС более предпочтительным в экологическом аспекте. Однако размеры пор пористых стекол, используемых исследователями на момент начала выполнения диссертационной работы, не позволяли в полной мере оценить влияние размерного фактора на свойства сегнетоэлектриков, внедренных в поровое пространство ПС.

Кроме того, ПС обычно получают из двухфазного стекла состава, близкого к $7\text{Na}_2\text{O}-23\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (мол. %) (NaBSi стекло). Несомненный интерес представляет получение новых ПС из двухфазных NaBSi-стекло модифицированных составов, например, путем введения второго щелочного

оксида (K_2O) или оксида переходного металла (Fe_2O_3) в шихту при варке стекла. Известно, что заменяя в составе стекла один щелочной оксид другим (частично или полностью) без изменения общего содержания щелочей в стекле, можно добиться значительных изменений структуры и структурно-чувствительных свойств двухфазных стекол, например, химической устойчивости в водных растворах кислот, и, как следствие, изменения структуры порового пространства ПС. При введении Fe_2O_3 в шихту могут быть получены стекла, содержащие магнетит, который придает им ферромагнитные свойства. Однако, в литературе отсутствовали сведения о возможности получения из них ферромагнитных ПС в форме пластин, что очень востребовано в микроэлектронике. Был известен способ изготовления ПС с магнитными свойствами из двухфазных железосодержащих NaBSi стекол, но только в виде порошка [8], потому, что температурно-временной режим тепловой обработки стекол не обеспечивал достижение фазового равновесия в двухфазном стекле. Актуальность получения ферромагнитных ПС обусловлена тем, что при внедрении сегнетоэлектрика в матрицы из таких ПС появляется возможность создания композиционных материалов с двумя типами упорядочения (электрическим и магнитным), которые присущи мультиферроикам, в связи с чем и было сформулировано основное направление диссертационной работы. Следует отметить, что недавно появились сведения о получении из двухфазных железосодержащих NaBSi стекол ряда составов образцов ПС в форме пластин [9], однако, они не содержат магнетит, что может быть обусловлено коротким временем варки исходных стекол (2 - 4 ч), за которое либо вообще не удастся сформировать магнетит в расплаве (при небольшом содержании железа в шихте ≤ 4 мол. % Fe_2O_3), либо Fe_3O_4 присутствует главным образом в составе химически нестойкой фазы двухфазных стекол (при $6 \div 10$ мол. % Fe_2O_3) и не остается в ПС после их сквозного выщелачивания.

Цель диссертационной работы

Разработка физико-химических методик и синтез из двухфазных натриевоборосиликатных стекол модифицированных составов новых

диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол, а на их основе - новых наноструктурированных композиционных сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов; исследование свойств композитов в зависимости от их структуры и параметров порового пространства ПС-матриц.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Синтез двухфазных натриевоборосиликатных стекол с добавками K_2O (NaKBSi стекла), либо Fe_2O_3 (NaFeBSi стекла) методом варки из шихты и последующей термообработки. Проведение систематического исследования структуры и свойств (плотность, электрические и спектрально-оптические свойства, химическая устойчивость) синтезированных стекол в зависимости от их состава и режима термообработки.
2. Синтез диэлектрических пористых стекол путем сквозного химического травления двухфазных NaKBSi стекол, исследование их структуры и электрических свойств.
3. Разработка методики и синтез ферромагнитных пористых стекол из двухфазных NaFeBSi стекол, исследование их структуры, электрических и магнитных свойств.
4. Разработка методики и получение новых нанокomпозиционных материалов на основе синтезированных пористых стекол путем внедрения в них сегнетоэлектрика (на примере KNO_3) из водно-солевого раствора. Исследование состава, структуры, а также электрических и магнитных свойств синтезированных композитов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

Впервые исследовано влияние поэтапного замещения Na_2O на K_2O в синтезированных двухфазных NaKBSi стеклах с постоянным суммарным содержанием щелочного оксида, равным 8 мол. %, составы которых лежат в разрезах 60 и 70 мол. % SiO_2 , на их ликвационную структуру и свойства (плотность, показатель преломления, электропроводность, химическую устойчивость).

Впервые обнаружено, что в синтезированных двухфазных NaFeBSi стеклах железо находится в двух степенях окисления (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и образует структурные группы двух типов $[\text{FeO}_4]$ и $[\text{FeO}_6]$ с тетраэдрической и октаэдрической координацией соответственно. Показано, что в процессе варки стекол в них формируется кристаллическая фаза магнетита Fe_3O_4 , интенсивность которой увеличивается при увеличении содержания железа в стекле и благодаря присутствию которой пористые стекла, получаемые в результате сквозного химического травления двухфазных NaFeBSi стекол, обладают ферромагнитными свойствами. Впервые установлено, что синтезированные мезопористые ферромагнитные стекла обладают низкой величиной электрической проводимости, что обеспечивает возможность проведения измерения диэлектрических свойств и спонтанной поляризации композитов «ПС-матрица – сегнетоэлектрик».

Впервые обнаружено значительное расширение температурного интервала существования метастабильной сегнетоэлектрической $\gamma\text{-KNO}_3$ фазы (по сравнению с массивным нитратом калия) вплоть до комнатной температуры в синтезированных нанокompозитных материалах на основе мезопористых диэлектрических (средний диаметр пор $D = 4\div 7$ нм) и ферромагнитных ($D_1 \sim 5$, $D_2 \sim 50\text{-}60$ нм) стекол и ее присутствие в образцах при этой температуре в течение длительного времени. Установлено, что дополнительная термообработка композита при 200°C приводит к увеличению количества $\gamma\text{-KNO}_3$ фазы в образцах.

Практическая значимость диссертационной работы

Разработана методика и на основе диэлектрических мезопористых стекол (диаметр пор $D \leq 7$ нм) получены лабораторные образцы новых композиционных материалов, в которых наноструктурированная сегнетоэлектрическая фаза $\gamma\text{-KNO}_3$ присутствует вплоть до комнатной температуры.

Впервые разработаны методы синтеза и получены лабораторные образцы ферромагнитных железосодержащих мезопористых стекол ($D_1 \sim 5$, $D_2 \sim 50\text{-}60$ нм)

в форме пластин толщиной $0,5 \div 2$ мм, а на их основе - опытные образцы новых наноструктурированных композиционных материалов, содержащих одновременно магнитную (Fe_3O_4) и сегнетоэлектрическую ($\gamma\text{-KNO}_3$) фазы, что дает основание отнести эти материалы к классу гетерогенных мультиферроиков.

Синтезированные наноконпозиты могут найти применение для решения прикладных задач микроэлектроники, а именно, для изготовления пьезоэлектрических датчиков, энергонезависимых сегнетоэлектрических элементов памяти (RAM), пироэлектрических инфракрасных датчиков, акустических устройств (датчики, резонаторы, фильтры), электрооптических или фотонных устройств, элементов долговременной памяти и/или долговременных носителей информации с высокой стабильностью и надежностью работы (FeRAM) и др.

По результатам работы получены два патента Российской Федерации на изобретение:

Патент RU 2540754 "Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами" / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., **Пшенко О.А.**, Столяр С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2013154214; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.

Патент RU 2594183 «Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла» / Антропова Т.В., **Пшенко О.А.**, Анфимова И.Н., Дроздова И.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2015113421; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22.

Положения, выносимые на защиту

1. При замещении Na_2O на K_2O в синтезированных двухфазных NaKBSi стеклах с постоянным суммарным содержанием щелочного оксида 8 мол. %, составы которых лежат на разрезах 60 либо 70 мол. % SiO_2 , существенное

влияние на их свойства оказывает, наряду с полищелочным эффектом, тип ликвационной структуры.

2. Пористые стекла, синтезированные путем поэтапного сквозного химического травления двухфазных NaFeBSi стекол, содержащих 15÷25 мас. % оксида железа (в пересчете на Fe₂O₃), в водных растворах кислот и щелочей, обладают низкими величинами электрической проводимости, а также ферромагнитными свойствами благодаря присутствию кристаллической фазы магнетита.

3. При внедрении сегнетоэлектрика (KNO₃) из водного солевого раствора в поровое пространство диэлектрических ПС со средним размером пор $D \leq 7$ нм, а также ферромагнитных железосодержащих ПС с $D \sim 5$ нм, либо с бимодальной структурой пор ($D_1 \sim 5$, $D_2 \sim 50-60$ нм) получены наноструктурированные композиционные материалы, в которых метастабильная сегнетоэлектрическая фаза γ -KNO₃ сохраняется вплоть до комнатной температуры в отличие от массива нитрата калия.

4. Наноструктурированные композиционные материалы, полученные в результате внедрения сегнетоэлектриков (KNO₃, NaNO₂) в синтезированные железосодержащие ферромагнитные мезопористые стекла, обладают двумя типами упорядочения (электрическим и магнитным).

Степень достоверности результатов, полученных в диссертационной работе, определяется тем, что проведенные исследования выполнены по современным физико-химическим методикам на современном аттестованном оборудовании; результаты, полученные различными методами, согласуются между собой.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты работы, выполненной автором в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН в период 2009 – 2016 г.г., которые включают литературный поиск; планирование эксперимента; участие в

синтезе двухфазных стекол; исследование их плотности, показателя преломления и химической устойчивости; изготовление пористых стекол и исследование структуры их порового пространства; разработку методик и синтез композиционных материалов на основе ПС; исследование электропроводности и спектрально-оптических свойств материалов; пробоподготовку образцов для химического анализа, электронно-микроскопических, рентгено-дифракционных, энерго-дисперсионных и магнитных исследований; обработку результатов и участие в подготовке всех публикаций. Научный руководитель Антропова Т.В. участвовала в постановке основных задач работы и обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках тем НИР ИХС РАН «Физико-химия создания стеклообразных силикатных нанопористых мембран и композиционных материалов на их основе» (2010-2012 г.г.), «Физико-химические основы технологии, создание и исследование структуры и свойств новых функциональных пористых и нанокomпозитных силикатных материалов» (2013–2015 г.г.), «Физико-химия и технология новых неорганических композиционных и кварцoidных материалов с уникальными функциональными свойствами» (2016-2018 г.г.) и поддержана грантами РФФИ (проекты № 11-03-00747_a, исполнитель; №12-03-31617_мол_a, руководитель; № 15-03-06258_a, исполнитель); Федеральной целевой программы Министерства образования и науки Российской Федерации 2012-2013 г.г. (соглашение № 8427, исполнитель); субсидиями Правительства Санкт-Петербурга предоставляемыми молодым ученым в 2012 г. и в 2015 г. (руководитель). Частично (исследование диэлектрической проницаемости и магнитных свойств синтезированных материалов) работа выполнялись в рамках совместных научных проектов ИХС РАН и Вроцлавского технологического университета (Польша) 2011-2013 г.г. и 2014-2016 г.г. (исполнитель).

Апробация результатов работы и публикации

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на 22 всероссийских и международных научных конференциях:

1. IX Международная конференция «Прикладная Оптика 2010» (Санкт-Петербург, 2010)
2. XI Молодежная научная конференция ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2010)
3. Tenth Seminar «Porous Glasses - Special Glasses» PGL'2011. (Wroclaw, Poland, 2011)
4. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011)
5. 10-ая Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2011)
6. XII Молодежная научная конференция ИХС РАН в рамках Российской конференции – научной школы для молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения» К 80-летию академика Я. Б. Данилевича (Санкт-Петербург, 2011)
7. XIV Международная научно-техническая конференция «Научоемкие химические технологии – 2012» с элементами научной школы для молодежи (Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле, 2012)
8. XIII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И. В. Гребенщикова) (Санкт-Петербург, 2012)
9. 11-ая Всероссийская с международным участием конференция-школа «Материалы нано- микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2012)
10. III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь» (Санкт-Петербург, 2012)
11. VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013)
12. The 23rd International Congress on Glass (Prague, Czech Republic, 2013)

13. The 17th International Zeolite Conference (17th IZC) (Moscow, Russia, 2013)
14. 17 International Conference on Composite Structures (Porto, Portugal, 2013)
15. Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2013)
16. 6th International FEZA Conference (Leipzig, Germany, 2014)
17. XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014)
18. 13 European Meeting on Ferroelectricity EMF 2015 (Porto, Portugal, 2015)
19. Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» (Санкт-Петербург, 2015)
20. Региональная конференция – научная школа молодых ученых для научно – исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» – «INNO–TECH 2015» (Санкт-Петербург, 2015);
21. Научная конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016)
22. The 24th International Congress of Glass (Shanghai, China, 2016).

По теме диссертации автором лично и в соавторстве опубликовано 38 научных работ, включая 2 патента РФ на изобретение, 9 статей в рецензируемых журналах, из которых 7 статей в журналах перечня ВАК, тезисы 27 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы, включающего 267 наименования, и приложения. Материал изложен на 212 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков и 17 таблиц.

Глава 1. Обзор литературы.

Обзор литературных данных по теме диссертации состоит из трех разделов в соответствии с объектами исследования. Рассмотрены общие представления о фазовом разделении в оксидной натриевоборосиликатной (НБС) системе, в том числе, с добавками оксидов калия либо железа; приведены сведения о структуре и свойствах двухфазных стекол в зависимости от их состава и условий тепловой обработки; обсуждается вопрос о влиянии полищелочного эффекта на свойства стекол (**Раздел 1**). Рассмотрены существующие представления о процессе синтеза, структуре и областях применения пористых стекол, получаемых в результате сквозного химического травления двухфазных ЩБС стекол со взаимопроникающими фазами (**Раздел 2**). **Раздел 3** посвящен вопросам создания наноструктурированных композиционных материалов на основе нанопористых силикатных матриц. Особое внимание уделено материалам со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков. Отмечено, что к началу выполнения диссертационной работы в литературе отсутствовали четкие представления о влиянии полищелочного эффекта на свойства натриевокалиевоборосиликатных стекол, составы которых находятся в области метастабильной ликвации; о способах получения и структуре ферромагнитных пористых стекол (в форме пластин, дисков и т.п.) из двухфазных железосодержащих НБС стекол, а также нанокompозитов со свойствами мультиферроиков на основе матриц из таких пористых стекол; о состоянии сегнетоэлектриков, внедренных в матрицы из нанопористых стекол ($D \leq 7$ нм).

1.1. Двухфазные стекла

1.1.1 Современные представления о фазовом разделении в оксидных щелочноборосиликатных стеклах

Согласно существующим представлениям двухфазные стекла (ДФС) состоят из двух фаз, образовавшихся в результате обратимого процесса фазового разделения (метастабильной ликвации) в соответствующем стеклообразующем расплаве в температурном диапазоне от температуры ликвидуса до температуры стеклования [10, 11]. Направленное использование явления метастабильной ликвации в оксидных щелочноборосиликатных системах дает возможность реализации в двухфазных стеклах сосуществующих фаз с разной структурой, что имеет не только научное, но и большое практическое значение (см. обзоры в [5, 10 гл 2.1]).

Следует отметить, что пионерской работой по исследованию процесса метастабильной ликвации в стеклах считается работа Грейга 1927 г. [12], то есть изучение этого явления ведется без малого 100 лет. Развернутая историческая справка об истории развития учения приведена в [10]. В основе теории метастабильной ликвации находится положение, согласно которому предпосылки для фазового разделения в стекле имеются в случае, когда сближение каких-то компонентов стекла энергетически выгодно [11]. При этом, ключевыми факторами являются следующие [13]:

- 1) структурная совместимость входящих в состав расплава катион-кислородных полиэдров;
- 2) степень повышения внутренней энергии системы при деформировании каждого из конкретных типов входящих в расплав полиэдров;
- 3) возможность образования структурно-координационных комплексов типа $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$, $[\text{AlO}_{4/2}]\text{K}$, $[\text{ZrO}_{6/2}]\text{Na}_2$, состоящих из оксидов щелочного металла,

кислород которых слабо поляризован, и двухвалентных металлов с крупными радиусами ионов, способных сформировать наиболее энергетически-выгодную для него первую координационную сферу, состоящую из оксидов.

Процесс фазового разделения стеклообразующего расплава включает следующие основные стадии [13]:

1) *стадия фазового распада* – охватывает период от самого начала разделения однофазного расплава стекла до достижения сосуществующими фазовыми образованиями равновесных составов. Механизм, по которому происходит фазовое разделение метастабильных областей называется нуклеационным [10] и характеризуется ростом свободной энергии при небольших флуктуациях состава, который компенсируется образованиями областей, сильно отличных по составу от исходного расплава, что приводит к понижению свободной энергии;

2) *стадия переконденсации* – стадия укрупнения фазовых образований, протекающая по диффузионному механизму, движущей силой которой является поверхностная энергия границы раздела фаз. Стремясь уменьшить свободную энергию, система меняет структуру, уменьшая поверхность соприкосновения фаз до тех пор, пока фазовая граница не окажется минимальной.

1.1.2 Двухфазные трехкомпонентные оксидные щелочноборосиликатные стекла

Двухфазные натриевоборосиликатные стекла

Известны различные стеклообразующие щелочноборосиликатные (ЩБС) системы, способные к метастабильному фазовому разделению, наиболее изученной среди которых является натриевоборосиликатная (NaBSi) система [10, 11, 14-16 и др.] и явление ликвации в которой находит широкое практическое

применение [17]. Диаграмма метастабильной ликвации NaBSi системы [10, 14, 16] представлена рисунке 1.1.

Известно, что в результате тепловой обработки NaBSi стекол, составы которых находятся в области метастабильной ликвации, при температурах, соответствующих изотермам ликвации, получают ДФС со взаимопроникающими фазами [10]. Одна из фаз представляет собой высоко кремнеземную фазу (КФ) с примесью растворенных в ней B_2O_3 и Na_2O , а вторая – химически нестойкая (НФ) фаза, обогащенная щелочноборатными компонентами [18].

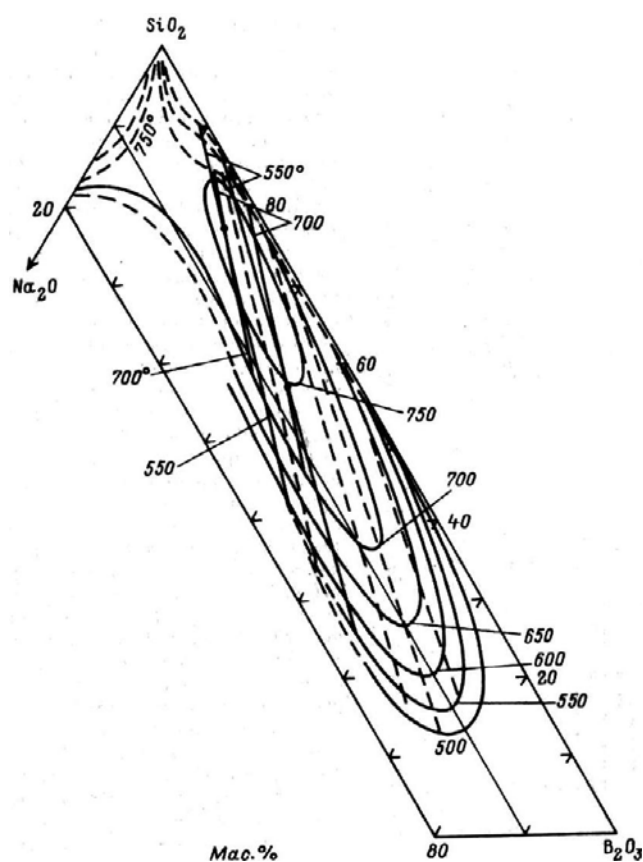


Рисунок 1.1 – Диаграмма метастабильной ликвации натриевоборосиликатной системы (по данным [10, стр. 158]).

Двухфазные калиевоборосиликатные стекла

Помимо натриевоборосиликатных, метастабильная ликвация возможна и в других щелочноборосиликатных стеклообразующих расплавах. Однако, в ряду щелочных оксидов при переходе $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ наблюдается сужение области ликвации [19]. Для калиевоборосиликатных (KBSi) стекол область

ликвации сдвинута к борокремнеземной стороне концентрационного треугольника (рисунок 1.2). Следует отметить, что полная эквимольная замена щелочного оксида ($\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$) при сохранении соотношения бора и кремния приводит к изменению свойств стекол (см. раздел 1.1.2.2).

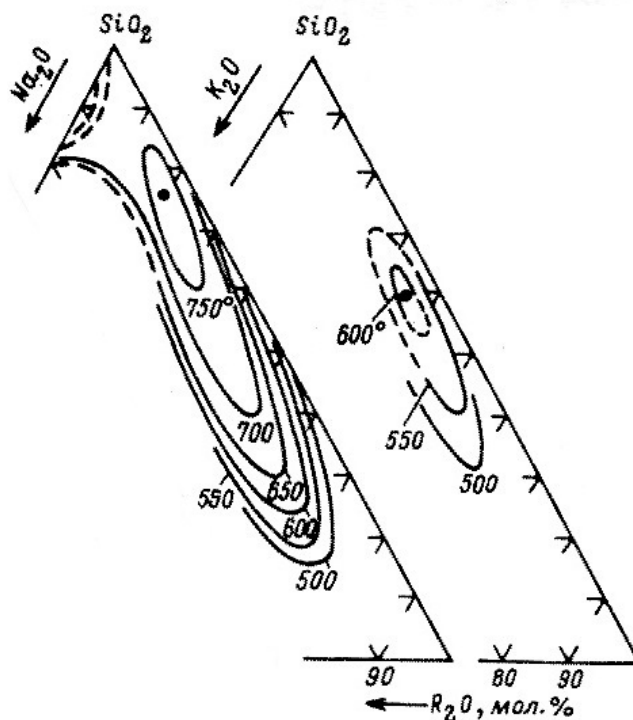


Рисунок 1.2. – Диаграммы метастабильной ликвации в натриевоборосиликатной и калиевоборосиликатной системах (по данным [10 стр. 133]).

1.1.2.1 Структура

По существующим представлениям, понятие структуры стекла включает в себя как минимум три различных уровня [20]: (1) распределение «базовых структурных единиц», характеризующих ближний порядок; (2) распределение ассоциированных образований «надструктурных единиц», которые формируются из базовых структурных единиц, характеризующих средний порядок; (3) агрегирование вышеуказанных ассоциированных образований, что приводит к

образованию структурных элементов. Все уровни так или иначе оказывают влияние на свойства стекол.

(1) Уровень базовых структурных единиц

ЩБС стекла обладают двумя оксидами-стеклообразователями в составе и в их структуре сосуществуют две подсетки : боратная и силикатная ([21, 22, 23]).

Для NaBSi стекол базовыми структурными единицами являются [23, 24, 25, 26]: борокислородные тетраэдры, $[B\emptyset_4]^-$, и треугольники, $B\emptyset_3$, $B\emptyset_2O^-$, $B\emptyset O_2^{2-}$ и BO_3^{3-} , с числом немостиковых атомов кислорода, меняющимся от 0 до 3 (рисунок 1.3), и кремнийкислородные тетраэдры $Si\emptyset_4$ (Q^4), $Si\emptyset_3O^-$ (Q^3), $Si\emptyset_2O_2^{2-}$ (Q^2), $Si\emptyset O_3^{3-}$ (Q^1) и SiO_4^{4-} (Q^0), где число атомов немостикового кислорода изменяется от 0 до 4 (\emptyset - мостиковые атомы кислорода).

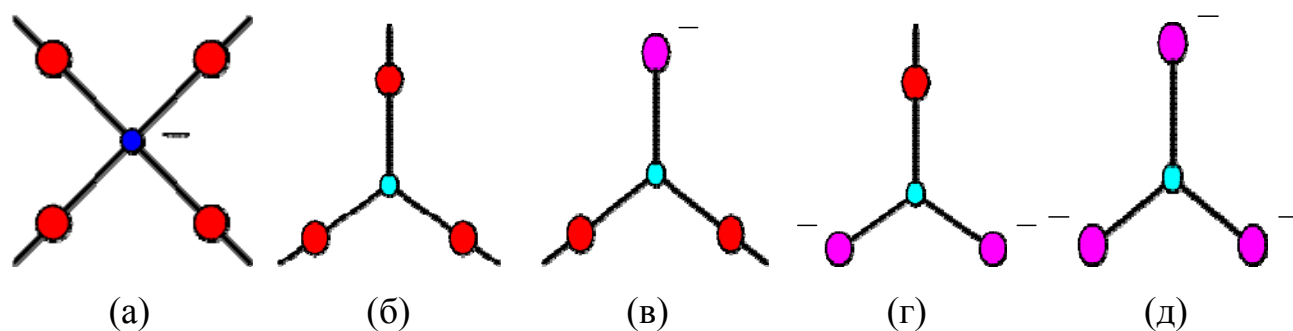


Рисунок 1.3 – Пять базовых структурных единиц, найденных в стеклообразных и кристаллической щелочных и щелочноземельных боратах: (а) $[B\emptyset_4]^-$; (б) $B\emptyset_3$; (в) $B\emptyset_2O^-$; (г) $B\emptyset O_2^{2-}$; (д) BO_3^{3-} . Обозначение элементов: синий - тетраэдрический бор, голубой - тригональный бор; красный - мостиковый атом кислорода; пурпурный – немостиковый атом кислорода.

По данным [25].

Известно, что доля четырехкоординированного бора в NaBSi стеклах зависит от содержания щелочи в стекле, так как отрицательный заряд компенсируется катионами натрия при образовании структурных элементов $[BO_{4/2}]^-Na^+$, в пределах соотношения компонентов $0 < Na_2O/B_2O_3 < 0,5$

содержание $[BO_4]$ определяется указанным соотношением [27]. Также известно, что в NaBSi стеклах при $Na_2O/B_2O_3 < 0,5$ доля четырехкоординированного бора уменьшается при увеличении молярного отношения B_2O_3/SiO_2 [28]. Повышение доли четырехкоординированного бора приводит к увеличению степени «связности» боратной подсетки и возрастанию величин зависимых от этого свойств (T_g , вязкости, плотности и др.) (см., например [21]).

Катионы щелочей располагаются в пустотах сетки стекла около односторонне связанных со стеклообразователями атомов кислорода (немостиковых) [29, стр. 83].

(2) Уровень надструктурных единиц

Из базовых структурных единиц образуются кольца надструктурных единиц, тип и число которых строго определены [25, 26].

На рисунке 1.4 приведен пример надструктурных колец в виде двумерной диаграммы для натриевоборатного стекла.

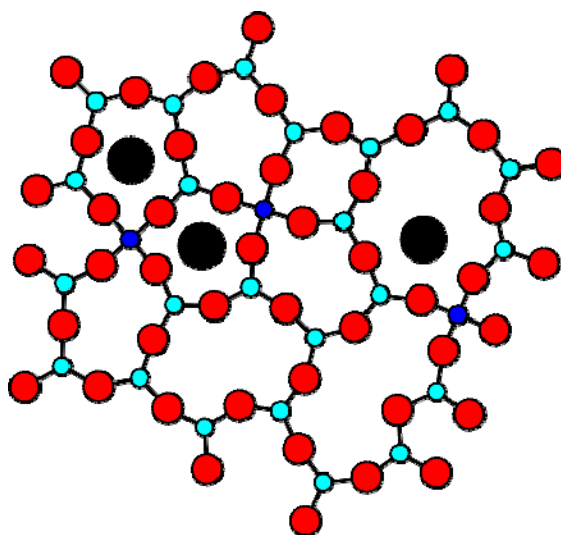


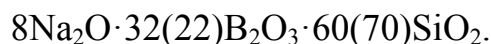
Рисунок 1.4 – Двумерная диаграмма структуры стеклообразного $Na_2O-B_2O_3$

Синий - тетраэдрический бор; голубой - тригональный бор;
красный - мостиковый атом кислорода; черный - катион Na^+ .

По данным [25].

В таблице 1.1 представлены возможные варианты надструктурных единиц для NaBSi стекол с указанием связи между разными уровнями (по данным [24]). Видно, что надструктурные единицы формируются либо из борокислородных тетраэдров и треугольников (боратные кольца), либо из сочетания борокислородных и кремнийкислородных базовых структурных единиц (боросиликатные кольца); только кремнийкислородные тетраэдры кольца не формируют.

Таблица 1.1 – Химическое строение и его связь со структурой ближнего и среднего порядка для натриевоборосиликатных стекол состава



Химические группировки	Тип базовых и надструктурных единиц, вносимых в натриевоборосиликатное стекло	
	Базовые структурные единицы	Надструктурные единицы
B_2O_3	$2\text{B}\emptyset_3$	Борксольное кольцо ($1/2$), $\text{B}\emptyset_3$ ($1/2$)
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$	$2[\text{B}\emptyset_4]^-$, $8\text{B}\emptyset_3$	Пентаборатные кольца
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	$2[\text{B}\emptyset_4]^-$, $6\text{B}\emptyset_3$	Пентаборатное кольцо, триборатное кольцо
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	$2[\text{B}\emptyset_4]^-$, $4\text{B}\emptyset_3$	Триборатные кольца
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	$2[\text{B}\emptyset_4]^-$, $2\text{B}\emptyset_3$	Диборатное кольцо
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$2[\text{B}\emptyset_4]^-$, 2Q^4	Данбуритовое кольцо
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	$2[\text{B}\emptyset_4]^-$, 6Q^4	Ридмерджеритовые кольца
SiO_2	Q^4	Нет

По данным [24].

Тепловая предыстория ЩБС стекол оказывает большое влияние как на базовые структурные единицы, так и на надструктурные единицы [30]. Для уровня среднего порядка, в частности, оказывается, что более смешанная силикатно-боратная среда, отраженная более высокой долей связей В-О-Si, проявляется в закаленных образцах, в то время как более гомополярные связи В-О-В и Si-O-Si находятся в тщательно отожженных образцах [30].

Следует подчеркнуть, что исследование надструктурных единиц экспериментальными методами (ЯМР, Рамановской спектроскопии и др.) дает возможность определить различные структурные элементы в каждом стекле в целом и качественные изменения, происходящие с ними при вариациях состава и/или температуры [24, 26]. Однако, никакой информации о распределении надструктурных единиц в сосуществующих фазах NaBSi ДФС в известной литературе не обнаружено, за исключением работы [24], в которой проведено термодинамическое моделирование структуры среднего порядка [20] и расчет надструктурных единиц в фазах ДФС состава (по синтезу, мол. %): $8\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$, подвергнутого тепловой обработке при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 144 ч. Для расчетов использовали сведения о составах соответственно НФ и (15.0 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 38.9\text{B}_2\text{O}_3\cdot 46.1\text{SiO}_2$ [31]) и КФ ($0.19\text{Na}_2\text{O}\cdot 3.73\text{B}_2\text{O}_3\cdot 96.07\text{SiO}_2$ [10 с. 158]) рассматриваемого ДФС. Показано:

1) в результате термообработки, боратные и боросиликатные группировки практически полностью перешли в химически нестойкую фазу, а их содержание в высококремнеземной фазе ничтожно мало;

2) в высококремнеземной фазе практически единственной структурной единицей являются тетраэдры Q^4 (~96%) с незначительными количествами бороксольных колец и треугольников BO_3 (по ~2%); суммарное содержание боратных и боросиликатных колец составляет всего 0.11%;

3) во всех стеклах боратная подсетка образована бороксольными, пентаборатными, триборатными и диборатными кольцами, а силикатная – тетраэдрами Q^4 . Присутствуют также боросиликатные данбуритовые и ридмерджнеритовые кольца. Циклических метаборатных колец, а также

пироборатных и ортоборатных единиц, содержащих немостиковые атомы кислорода, не обнаружено.

(3) Агрегирование ассоциированных образований (образование ликвационной структуры)

Существует несколько типов ликвационной структуры ДФС:

1) *капельная (капельно-матричная)* – структура, при которой одна из фаз ДФС состоит из замкнутых образований, располагающихся в матрице, представляющей собой вторую фазу [10];

2) *двухкаркасная* (лабиринтная, со взаимно-проникающими фазами) - структура, при которой обе фазы ДФС являются непрерывными [10];

3) *микрوليқвационная* (капельно-канальной формы) – структура ДФС, при получении которого процесс фазового разделения прервали в начале стадии переконденсации [11].

Структура ДФС зависит от многих факторов. Наиболее значимыми из них являются следующие [13]:

1) *состав будущего ДФС, относительно его положения на диаграмме ликвации:* вблизи центра ликвационного купола максимальна вероятность образования двухкаркасной структуры, при смещении к краю купола – капельной структуры.

2) *относительный объем каждой из фаз.* Чем ближе соотношение объемов к 1:1, тем больше вероятность образования двухкаркасной структуры; если относительный объем одной из фаз менее 25 %, то в результате фазового разделения получится капельная структура.

3) *в зависимости от того, как достигается температура термической обработки:* снижением температуры расплава стекла от температур выше ликвидуса (образуется капельная структура), или в результате нагревания холодного однофазного стекла (образуется двухкаркасная структура).

В соответствии с перечисленными факторами и с учетом диаграммы метастабильной ликвации (рисунок 1.1) в двухфазных стеклах NaBSi системы следует ожидать следующие изменения [13]:

- 1) увеличение Na_2O при постоянстве SiO_2 в исходном однофазном стекле в условиях изотермической выдержки приведет во-первых, к обеднению B_2O_3 и обогащению SiO_2 обеих фаз, во-вторых к увеличению объемной доли НФ;
- 2) увеличение SiO_2 в исходном однофазном стекле всегда приводит к уменьшению объемной доли НФ;
- 3) увеличение температуры термической обработки приводит, во-первых, к обогащению НФ SiO_2 , во-вторых, к увеличению ее объемной доли. КФ при этом обогатится B_2O_3 и Na_2O ;
- 4) увеличение длительности термической обработки приводит: к достижению равновесных составов сосуществующих фаз; к увеличению размеров фазовых образований.

1.1.2.2 Свойства

Надо отметить, что при рассмотрении влияния состава и структуры ДФС на их свойства, их можно разделить на две группы [10, 11, 13]. В первом случае условно принимается предположение, что такие свойства ДФС неотличимы от свойств однофазного стекла того же состава. Такая ситуация, например, характерна для ДФС с капельно-матричной структурой, свойства которых определяются свойствами матрицы. Во втором случае речь идет о свойствах, которые зависят от характера распределения в них компонентов стекла. Особенно сильно от расположения фаз зависят транспортные свойства ДФС [13]. К структурно-чувствительным свойствам в том числе относят реологические, электрические, магнитные свойства, а также химическую устойчивость.

Реологические свойства (температура стеклования T_g [32])

Исследования T_g ДФС NaBSi системы [33, 34] показали следующее:

- 1) на стадии фазового разделения вплоть до достижения фазового равновесия T_g стекол постепенно уменьшается, тем интенсивнее, чем ниже температура тепловой обработки, что вызвано постепенным обеднением НФ кремнеземом.
- 2) при тепловой обработке в области 550-625 °С для достижения фазового равновесия требуется довольно много времени, например, в случае стекла состава (по синтезу, мол. %): $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ при 550 °С – не менее 100 ч. При изотермической выдержке стекла при более высокой температуре время достижения фазового равновесия существенно сокращается, например, при 700 °С достаточно одного часа.
- 3) при проведении тепловой обработки, достаточной для установления фазового равновесия, при различных температурах (от 550 до 700 °С) T_g стекол будет увеличиваться с ростом температуры, что вызвано постепенным обогащением НФ кремнеземом.
- 4) при увеличении содержания Na_2O в исходном стекле, в случае постоянства содержания SiO_2 , значения T_g стекол будут увеличиваться. Что вызвано постепенным обогащением НФ кремнеземом.

При эквимольной замене оксида натрия оксидом калия (при переходе от NaBSi к KBSi системе) значения T_g увеличиваются (рисунок 1.5), что связано с влиянием размера щелочного катиона на сетку стекла [35].

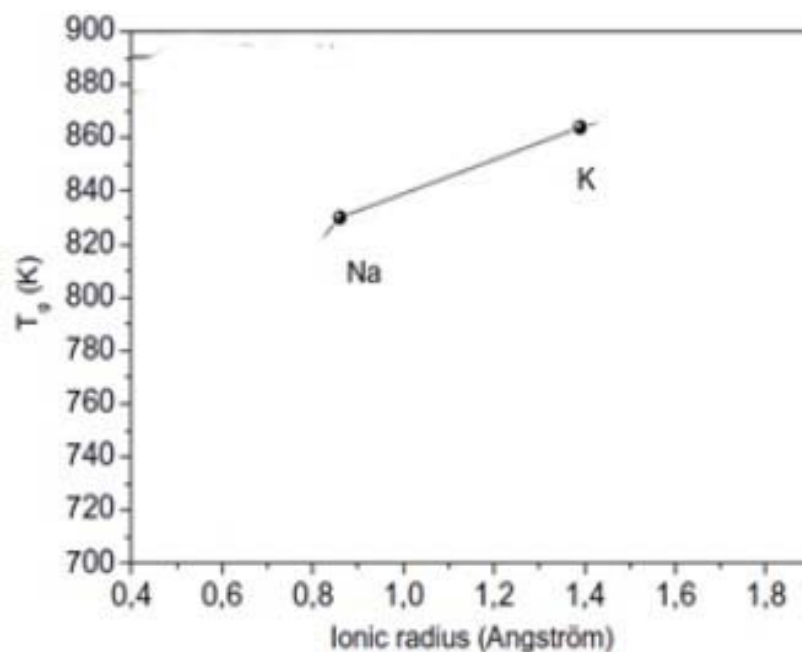


Рисунок 1.5 – Температура стеклования щелочноборосиликатных стекол в зависимости от ионного радиуса катиона [35].

Плотность (ρ)

Известно, что для большинства однофазных стекол характерна линейная зависимость обратной плотности ($1/\rho$) от состава, выраженного в массовых процентах [36, 29]. Очевидно, что если в системе есть область метастабильного фазового разделения, то процесс распада на две фазы не должен приводить к изменениям в плотности [10].

Из литературных источников известно, что существенное влияние на плотность стекол оказывает координационное состояние бора в стекле [37, 38]. В [28] было показано, что для $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 < 0.5$ доля четырехкоординированного бора N_4 [21, 27] уменьшается при увеличении молярного отношения $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в однофазных NaBSi стеклах, а в соответствии с уменьшением N_4 происходит и уменьшение плотности стекла.

По представлениям [38] в двухфазных NaBSi стеклах с близкими составами фаз рассредоточение заряженных тетраэдров $[\text{BO}_4/2]$ между сосуществующими фазами должно приводить к уменьшению электростатического отталкивания между ними и, вследствие этого, к росту плотности упаковки кислорода в стекле,

а значит, к росту плотности самого стекла. Если же условия тепловой обработки ЩБС стекла таковы, что в процессе фазового разделения все щелочноборатные компоненты (а значит, весь четырехкоординированный бор) переходят преимущественно в НФ (легкоплавкую фазу) ДФС, то это приводит к уменьшению плотности упаковки кислорода в этой фазе и плотности стекла в целом.

Суммируя вышеизложенное, можно заключить, что, при прочих равных условиях, плотность NaBSi стекол, склонных к фазовому разделению, определяется одновременным влиянием таких факторов, как наличие двухфазной структуры и присутствие бора в составе стекла.

Электрические свойства (электропроводность σ [39])

Известно, что твердые силикатные стекла являются диэлектриками, то есть при нормальных условиях (при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении) значения σ не превышают $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [29].

Для стекол NaBSi системы характерна сравнительно небольшая ионная проводимость при температурах ниже T_g , которая обеспечивается щелочными ионами (катионами натрия) [29, 39, 40, 41]. Применительно к ДФС это значит, что σ будет зависеть от типа ликвационной структуры, поскольку НФ содержит практически весь Na_2O . Увеличению электропроводности ДФС способствует формирование двухкаркасной структуры либо, в случае капельно-матричной структуры, наличие проводящей матрицы [11]. Электропроводность NaBSi стекол ожидаемо повышается с ростом температуры.

Результаты исследований σ принято представлять в виде температурных зависимостей натурального логарифма из электрической проводимости или обратного к ней электрического сопротивления (r). Угол наклона кривой характеризует энергию активации электрической проводимости (E_a) – энергию теплового движения, необходимую для вырывания иона [38], который своим движением обеспечит прохождение тока. Чем больше E_a стекла, тем ниже при данной температуре значение σ [39, 41]. Электрические свойства NaBSi стекол

зависят от их состава. Например, в случае одновременного наличия в стекле B_2O_3 и SiO_2 , нужно учитывать влияние этих оксидов друг на друга: при увеличении B_2O_3 в стекле, электропроводность снижается и эта тенденция тем заметнее, чем меньше щелочи в составе [39].

При переходе от NaBSi к KBSi системе (при эквимольной замене оксида натрия оксидом калия) значения электропроводности снижаются (рисунок 1,6), что связано с влиянием размера щелочного катиона [35].

Помимо электрической проводимости и энергии активации электрической проводимости важными характеристиками ДФС является диэлектрическая проницаемость (ϵ) и диэлектрические потери [39]. При отсутствии в стекле кристаллической фазы наличие релаксационного максимума на температурных и частотных зависимостях диэлектрических потерь свидетельствует о ликвационной структуре стекла [10].

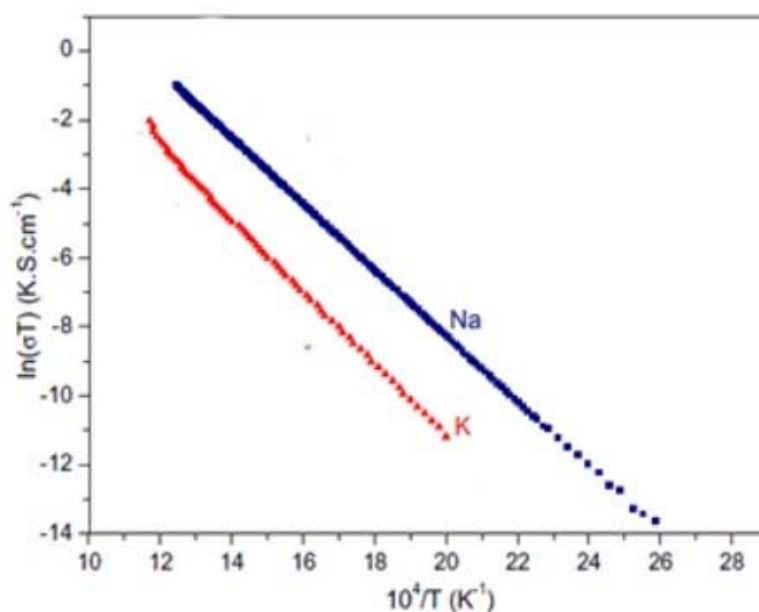


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость натурального логарифма электропроводности щелочноборосиликатных стекол [35].

Химическая устойчивость

Учитывая практическую значимость ЩБС стекол как таковых и ДФС в частности, вполне естественно, что такое их свойство, как химическая

устойчивость по отношению к водным растворам, широко исследовалось, начиная с 40-х годов 20-го столетия (см. [4, 5, 10, 11, 13, 18, 42-46] и обзоры в них).

Было установлено, что химическая устойчивость двухфазных NaBSi стекол зависит, главным образом, от влияния следующих взаимосвязанных факторов:

1) режим тепловой обработки.

Увеличение температуры тепловой обработки ЩБС стекол при условии достижения фазового равновесия приводит к повышению химической устойчивости ДФС с двухкаркасной структурой благодаря обогащению НФ кремнеземом.

2) тип ликвационной структуры. Если в результате ликвационного процесса образовалась капельно-матричная структура, то химическая устойчивость ДФС будет определяться устойчивостью матрицы, если же образовалась двухкаркасная структура - устойчивостью НФ.

3) составы сосуществующих фаз.

Уменьшение содержания SiO_2 в стекле приводит к увеличению скорости выщелачивания пластин NaBSi, то есть к снижению химической устойчивости ДФС. Бор в стеклообразных боратах может входить в различные по плотности упаковки, и соответственно, по химической устойчивости, борокислородные структурные группы: тригональную $[\text{BO}_3]$ и тетраэдрическую $[\text{BO}_4]$ [27]. При наличии в стекле натрия, в пределах молярного соотношения компонентов $0 < \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 < 0.5$ содержание $[\text{BO}_4]$ определяется указанным соотношением [27]. То есть, для указанного предела, чем больше Na_2O в составе стекла, тем больше доля четырехкоординированного бора в группах $[\text{BO}_{4/2}]^-\text{Na}^+$ образуется в НФ, и тем выше химическая устойчивость таких ДФС.

4) условия химического травления (состав, концентрация и температура травящего раствора).

Скорость выщелачивания ЩБС ДФС, то есть скорость извлечения растворимых компонентов непрерывной НФ из стекла в травящий раствор, в разбавленных растворах кислот практически не зависит от вида аниона, а при воздействии растворов кислот большей концентрации ($\geq 1.0 \text{ M}$) - уменьшается в

ряду $H_2SO_4 > HNO_3 > HCl$. Ожидается, что уменьшается химическая устойчивость ЩБС ДФС при повышении температуры травящего раствора и увеличении длительности его взаимодействия со стеклом.

Химическая устойчивость $NaBSi$ и $KBSi$ стекол имеет сложный характер и зависит от молярного соотношения B_2O_3 и щелочного оксида (Na_2O или K_2O) в стекле. Вид концентрационных зависимостей количества компонентов, извлеченных из этих стекол, существенно различается (рисунок 1.7 а, б). Авторы [47] связывают это различие с изменением координации бора и различной структурой стекол (более рыхлой у $KBSi$ стеклов), что, в свою очередь, обусловлено различием ионных радиусов Na^+ и K^+ .

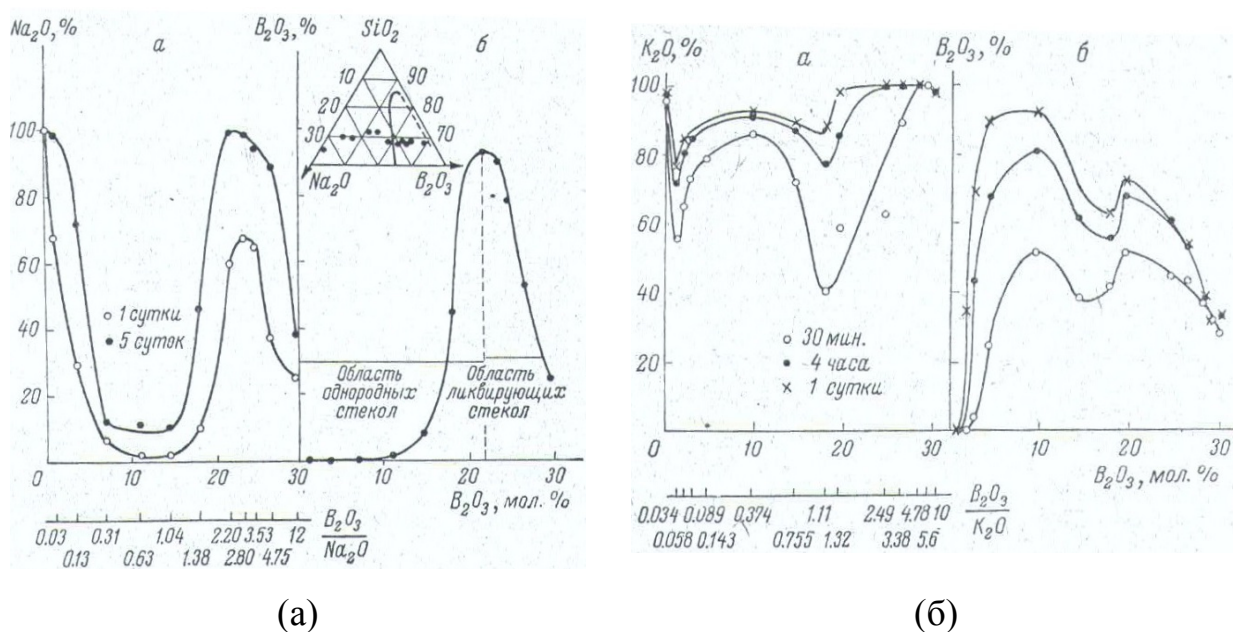


Рисунок 1.7 – Количество компонентов, перешедших в 2М СНІ из щелочноборосиликатных стекол: (а) из натриевоборосиликатных ($t_{выщ} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$); (б) из калиевоборосиликатных ($t_{выщ} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) [47].

1.1.3 Двухфазные четырехкомпонентные щелочноборосиликатные стекла (система $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

Анализ литературы показал отсутствие систематического комплексного исследования поэтапной замены Na_2O на K_2O в оксидных щелочноборосиликатных стеклах, составы которых лежат в области метастабильной ликвации, на их ликвационную структуру и физико-химические свойства.

В связи с отсутствием диаграммы метастабильной ликвации четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, получить информацию об относительных объемах и составах сосуществующих фаз в NaKBSi ДФС в настоящее время не представляется возможным. По ориентировочной оценке [48] (со ссылкой на [49]) в равновесной НФ NaKBSi стекла (состава по синтезу, мол. %) $4,0 \text{ Na}_2\text{O} - 3,6 \text{ K}_2\text{O} - 32,4 \text{ B}_2\text{O}_3 - 60 \text{ SiO}_2$, подвергнутого тепловой обработке при 550°C в течение 24 ч), содержится такое же суммарное количество щелочных оксидов (~ 15 мол. %), почти вдвое меньше SiO_2 (~ 26 мол.% против $\sim 46,1$ мол.%) и больше B_2O_3 (~ 59 мол. % против $38,9$ мол. %) по сравнению с равновесной НФ трехкомпонентного NaBSi стекла (состава по синтезу, мол. %) $6,8\text{Na}_2\text{O} - 20,99 \text{ B}_2\text{O}_3 - 72\text{SiO}_2$, термообработанного при той же температуре. Меньшая химическая устойчивость NaKBSi ДФС, по мнению авторов [48], обусловлена составом НФ стекла, а именно, меньшее количество SiO_2 в составе НФ и обогащение ее состава оксидом бора способствует уменьшению числа кислотоустойчивых силоксановых связей и формированию менее химически устойчивых (по сравнению с силоксановыми) борокремнеземных и борокислородных связей. Большую скорость извлечения щелочных компонентов из НФ NaKBSi стекол (по сравнению с NaBSi стеклом) можно объяснить на основании механизма выщелачивания одно- и двухщелочных силикатных стекол [50-52]: при содержании щелочных катионов ≥ 15 мол. % в стеклах есть возможность для диффузии катионов по контактирующим пустотам,

освобождающимся при обмене катионов на протоны в местах катионных позиций (по «собственным вакансиям»). С ростом содержания K_2O (при сохранении суммарного содержания щелочных оксидов) все в большей мере возрастают возможности для диффузии обоих катионов по более разветвленным путям, которые образуются контактирующими калиевыми вакансиями, большая «открытость» которых обусловлена меньшей энергией связи более крупного иона калия с его ближайшим кислородным окружением, чем меньшего иона натрия.

В $NaKBSi$ стеклах, содержащих в составе два щелочных оксида, возможно проявление так называемого полищелочного эффекта, обусловленного перестройкой в структуре стекла [29, 53], о чем свидетельствует отклонение концентрационных зависимостей структурно-чувствительных свойств (вязкость, коэффициент термического расширения, температура стеклования, электрические свойства, химическая устойчивость и др.) от аддитивности (см., например, [52-56] и др.). Отклонение от аддитивности, например, в случае электрических свойств стекол, может быть связано со сменой типа носителя электрического тока в различных классах стекол, находящихся в твердом состоянии, или со сменой структурных фрагментов стекла, по которым протекает миграция носителя электрического тока. В структурном аспекте проявление полищелочного эффекта в ЩБС стеклах может быть обусловлено следующим. Введение щелочей в состав боросиликатных стекол оказывает на бор и кремнезем противоположное воздействие: бор переходит в четверную координация и структура упрочняется [28, 57], а кремнезем не изменяет свое координационное число, зато обрываются некоторые связи между валентными узлами $Si-O-Si$ и происходит нарастание числа связей между щелочными ионами и атомами кислорода, односторонне сохраняющими связь с ковалентной сеткой, что приводит к разрыхлению структуры стекла [57]. То есть, происходит перестройка структуры стекла. При этом согласно [55, 58] обоим щелочным оксидам энергетически более выгодно взаимодействовать с боратной подструктурой, чем с силикатной.

Судя по литературе, исследования полищелочного эффекта в $NaKBSi$ стеклах проводились на образцах однофазных стекол (см., например, [55, 59-63] и

др.). Было обнаружено отклонение от аддитивности на концентрационных зависимостях химической устойчивости, коэффициентов диффузии (рисунок 1.8), электрической проводимости (рисунок 1.9).

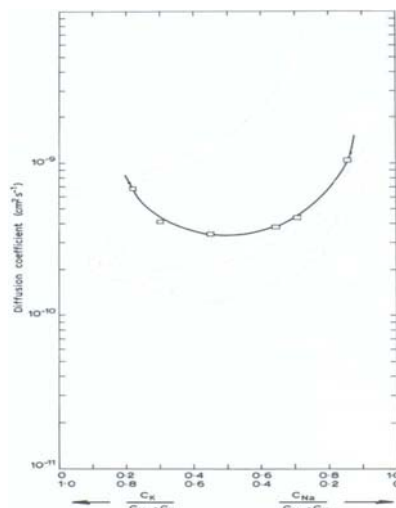


Рисунок 1.8 – Значения коэффициентов диффузии натрия в зависимости от молярного соотношения щелочных оксидов. Составы диффундирующих стекол: $20\text{K}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-39\text{SiO}_2$ и $15\text{Na}_2\text{O}-4\text{CaO}-32\text{B}_2\text{O}_3-48\text{SiO}_2$. По данным [60].

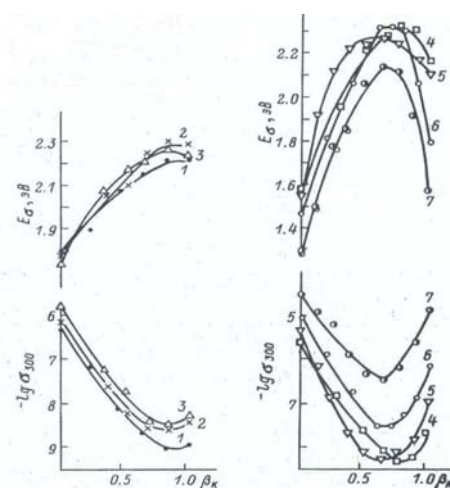


Рисунок 1.9 – Влияние замены натрия на калий на электрическую проводимость и энергию активации электропроводности в зависимости от общего содержания щелочных оксидов в стеклах состава $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-20\text{B}_2\text{O}_3-(80-x)\text{SiO}_2$;

Me₂O мол. %: 1 – 11, 2 – 13, 3 – 15, 4 – 17, 5 – 20, 6 – 25, 7 – 33. По данным [62].

При этом были отмечены следующие особенности проявления полищелочного эффекта в однофазных NaKBSi стеклах [55, 59-63]:

- 1) эффект проявляется в том случае, когда содержание В₂О₃ в составе стекла больше, чем суммарное содержание щелочей;
- 2) эффект становится более ярко выраженным при переходе к стеклам с большим (более 15 мол. %) суммарным содержанием щелочей;
- 3) эффект наблюдается либо в точке равенства содержания обоих щелочных оксидов в стекле, либо несколько сдвинут в сторону меньших значений молярного отношения K₂O/(Na₂O+K₂O) по мере увеличения суммарного содержания щелочей.

Сведения об исследованиях полищелочного эффекта в двухфазных NaKBSi стеклах с малым (менее 10 мол. %) суммарным содержанием щелочных оксидов, составы которых находятся в области метастабильной ликвации, в известной литературе не обнаружены.

1.1.4 Двухфазные четырехкомпонентные щелочноборосиликатные стекла (система Na₂O-Fe₂O₃-B₂O₃-SiO₂)

Общие представления.

Согласно литературным данным (см. [64-78], обзор в [9]) в силикатных стеклах железо обычно находится в двух степенях окисления Fe²⁺ и Fe³⁺. При этом изолированные катионы железа могут формировать координационные катион-кислородные группы двух типов: тетраэдрическую [FeO₄] и октаэдрическую [FeO₆] [79, 80].

Следует отметить, что наиболее известными и распространенными соединениями железа с кислородом являются следующие: оксид железа II FeO (вюстит,) оксид железа III Fe₂O₃ (гематит), составной оксид железа II+III Fe₃O₄

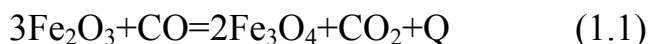
(магнетит). Изменение степени окисления железа в оксидах происходит в результате диссоциации Fe_2O_3 до FeO при температурах выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [64, стр. 119]. Известно, что при прокаливании Fe_2O_3 на воздухе заметно выделение кислорода начинается при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ равновесие соответствует 14 мол. % FeO , а при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ – 31 мол. % FeO [81]. Валентно-координационное состояние железа в стеклах определяется окислительно-восстановительным равновесием $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в расплаве стекла в процессе варки из шихты, которое зависит от множества факторов [64-78], таких, как:

1) температура расплава

– при повышении температуры варки стекла относительная концентрация FeO возрастает;

2) газовая атмосфера в печи

– при создании в печи восстановительной атмосферы (CO или H_2) в расплаве стекла при температурах выше $570\text{ }^\circ\text{C}$ происходит оксид железа III проходит стадию восстановления до FeO (через образование Fe_3O_4) [78, стр. 244-249] (уравнения 1.1-1.2):



– при создании в печи окислительной атмосферы (O_2) в расплаве стекла железо проходит стадии окисления в обратном порядке $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$;

3) концентрация железа

– при низкой концентрации железа происходит особенно сильная диссоциация, тогда как при содержании железа 2 и более мол. % степень диссоциации остается практически неизменной. Также известно, что при низкой концентрации железа, а также при высоких температурах восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} проходит в одну стадию, тогда как при большом содержании железа и относительно низких температурах наблюдается двухстадийный процесс (через формирование Fe_3O_4 в виде агрегатов);

4) *скорость охлаждения расплава*

– при высокой скорости охлаждения расплава железо кристаллизуется в той степени окисления, в которой оказалось при варке;

5) *длительность варки*

– при увеличении длительности варки стекол относительная концентрация ионов Fe^{2+} возрастает.

Относительно темы диссертационного исследования интерес представляет магнетит, поскольку из трех распространенных оксидов железа только Fe_3O_4 проявляет магнитные свойства [82]. Для магнетита характерны фазовые переходы [83, 84, *стр. 18, 85-88*], в результате которых изменяется структура и свойства материала: 1) низкотемпературный (при 120 К) ФП Вервея (ФП_v), при котором материал переходит из орторомбической в кубическую модификацию. При температурах выше этого ФП происходит обмен электронами между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в узлах кубической подрешетки, а ниже возникает строго упорядоченное распределение ионов по узлам ромбической подрешетки; 2) высокотемпературный (при 845 К), ФП Кюри, при котором материал теряет свои магнитные свойства, становясь парамагнетиком из-за того, что тепловое движение внутри решетки разрушает магнитную упорядоченность.

Известно, что формирование магнетита в стеклах обусловлено молярным отношением $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, то есть содержанием Fe^{2+} и Fe^{3+} . Согласно [89] необходимым условием формирования этого смешанного оксида является содержание Fe^{3+} в стекле, в два раза превышающее содержание Fe^{2+} . На формирование координационной группы вида $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ также влияют остальные компоненты, входящие в состав стекла (см. [67, 70, 75], обзор в [80]). Так, при совместном присутствии в стекле Na_2O , Fe_2O_3 и B_2O_3 , в случае, когда имеет место нехватка анионов кислорода для создания всеми катионами Fe^{3+} и B^{3+} структурных групп $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]\text{Na}^+$ и $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}^+$ соответственно, проявляется железоборный координационный эффект [90], заключающийся в понижении координационного числа бора с 4 до 3. В натриевожелезосиликатных стеклах катионы Fe^{3+} , находящиеся в четверной координации, формируют в сетке стекла

$[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]\text{Na}^+$ с соблюдением соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$, а их избыток (то есть когда $\text{Na}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$) переходит в шестерную координацию [91, 92]. Катионы Fe^{2+} не встраиваются в каркас стекла и находятся в шестерной координации [90]. В стеклах с высоким содержанием оксидов железа, где присутствуют катионы Fe^{3+} с координационными числами 4 и 6, а также Fe^{2+} с координационным числом 6, отмечается наличие отдельной кристаллической фазы, обладающей магнитным упорядочением, а именно, магнетита [90, 91].

Двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла

Судя по литературным источникам, обычно железо вводят в технические и оптические стекла с практической целью, главным образом, для придания им окраски, обусловленной той или иной степенью окисления ионов железа [64, 66]. На момент начала выполнения диссертационной работы в литературе практически отсутствовали сведения об исследованиях структуры и свойств железосодержащих NaBSi стекол составов, склонных к метастабильному фазовому разделению. Среди ограниченного числа найденных публикаций, наиболее близких к рассматриваемому вопросу, можно отметить работы [8, 75, 90, 93, 94], анализ результатов которых показал следующее.

Ионы железа могут служить индикаторами ликвационных процессов в стеклах, то есть влиять на изменение структуры ликвационных образований [93]. Введение оксидов железа в NaBSi стекла с добавкой оксидов кальция и алюминия интенсифицирует фазовое разделение с формированием ликвационной структуры капельно-матричного типа [75] (капель НФ в железосодержащих стеклах становится больше и они более крупного размера; при этом железо, в основном, входит в состав НФ стекла). Двухкаркасная структура формируется лишь при температурах выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ из-за высокой вязкости вследствие присутствия алюминия. О возможности формирования ликвационной структуры двухкаркасного типа в двухфазных NaFeBSi стеклах, а также о том, что как в однофазных, так и в двухфазных стеклах железо в малых концентрациях распределяется в стекле беспорядочно, а при концентрациях $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0,5$ мас. % на

фоне двухкаркасной структуры образуются кластеры железа, свидетельствуют данные [94], но, к сожалению, отсутствует информация о температурно-временном режиме тепловой обработки исследованных стекол. При введении оксидов железа II и III (Fe_2O_3 и FeO) в NaBSi стекло отмечается преимущественное вхождение бора в борокислородные тригональные группы $[\text{BO}_3]$ (вместо тетраэдров $[\text{BO}_4]$) [90] благодаря первоочередному вхождению щелочных катионов в структурные группировки типа $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]^-\text{Na}^+$. Оставшиеся катионы Fe^{3+} встраиваются в КФ стекла, в то время как катионы Fe^{2+} входят в состав НФ стекла. Но сведения о типе ликвационной структуры исследованных ДФС не приведены. Отмечается возможность образования магнетита в железосодержащих NaBSi стеклах [75, 90], в том числе, в стеклах сложного состава, например, (мас.%): 3-15 Na_2O и/или K_2O ; 10-25 Fe_2O_3 ; 10-40 B_2O_3 и 34-70% SiO_2 без/с добавкой 0-10 Al_2O_3 , 0-10 CaO , 0-5 MnO , 0-5 CdO , 0-3 Li_2O , 0-5 PbO , 0-5 MgO , 0-3 P_2O_5 , 0-10 ZnO , 0-5 NiO , 0-5 CoO , 0-3 Cr_2O_3 , 0-3 V_2O_5 , 0-3 MoO_3 , 0-5 TiO_2 и 0-5 ZrO_2) [8, 95].

Проведенный в ходе выполнения диссертационной работы литературный и патентный поиск выявил единственные исследования авторов [8, 95], направленные на использование ДФС на основе NaBSi системы для получения пористых стекол (ПС), которые обладают ферромагнитными свойствами (а именно, коэрцитивной силой $H_c = 16 \div 304$ эрстед за счет присутствия кристаллитов магнетита размером $\leq (50 \div 100)$ нм). Однако, температурно-временные режимы тепловой обработки стекол для фазового разделения (при 500 °С в течение 69 ч, при 600 °С в течение 60 ч либо двухстадийной термической обработкой при 700 °С в течение 4 ч и 600 °С в течение 60 ч), использованные в указанных работах, позволили авторам получить ферромагнитные ПС только в виде порошка.

Следует отметить, что сравнительно недавно в ИХС РАН были начаты систематические исследования процесса фазового разделения в стеклообразующей оксидной четырехкомпонентной NaFeBSi системе с целью

построения диаграммы состояния и выявления общих закономерностей «структура-свойства» в указанной системе (см. обзор в [9]).

1.2 Высококремнеземные пористые стекла

1.2.1 Общие представления о получении, структуре и областях применения пористых стекол

Пористое стекло – это стеклообразный, почти полностью состоящий из SiO_2 , материал, который получают в результате сквозного химического травления двухфазных стекол со взаимопроникающими фазами и пространственная структура которого характеризуется наличием сквозных разветвленных пор нанометрового размера, что обеспечивает уникальные адсорбционные характеристики (см. обзоры в [4, 5, 10, 13, 42, 96]. В настоящее время известно, что ПС могут быть получены из двухфазных ЩБС стекол различных составов, но традиционной, наиболее часто применяемой на практике и наиболее изученной является натриевоборосиликатная (NaBSi) система. Первые ПС были получены в 30-х годах 20-го столетия при изучении химической устойчивости стекол именно данной системы [97].

Получение и структура пористых стекол

Вопросы получения и структуры пористых стекол детально рассмотрены в указанных литературных источниках. Рассмотрим наиболее общие представления.

Для успешного получения ПС нужно иметь исходноеДФС, отвечающее следующим условиям:

- 1) ликвационная структура стекла должна быть двухкаркасной, со взаимопроникающими фазами.
- 2) компоненты одной из сосуществующих фаз (НФ), обогащенной щелочно-боратными компонентами, должны растворяться при контакте с

водными кислотно-солевыми растворами, а вторая фаза (КФ) должна быть устойчивой к такого рода воздействиям.

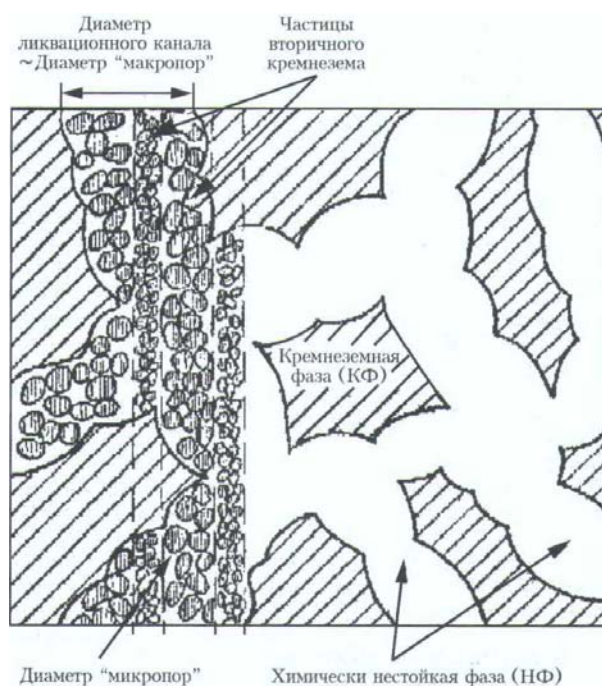


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение структуры двухфазного (справа) и пористого (слева) стекол. По данным [101].

По структуре пор различают два основных типа ПС в соответствии с классификацией С.П. Жданова [98]: так называемые микропористые (МИП) стекла, полученные способом одностадийного травления ДФС в растворах кислот, и макропористые (МАП) стекла, полученные в результате последовательного двухстадийного травления ДФС в кислотном и щелочном растворах. Логика данной классификации продиктована необходимостью обозначить присутствие так называемого вторичного кремнезема в поровом пространстве МИП стекол в отличие от МАП стекол (рисунок 1.10). Размеры пор ПС обоих типов зависят главным образом от состава исходного стекла, режима тепловой обработки и условий химического травления ДФС. Традиционные МИП и МАП стекла, получаемые из ДФС составов, близких к ДВ-1 (температура тепловой обработки 550 °С) [99], обладают размерами пор порядка 5-10 нм и

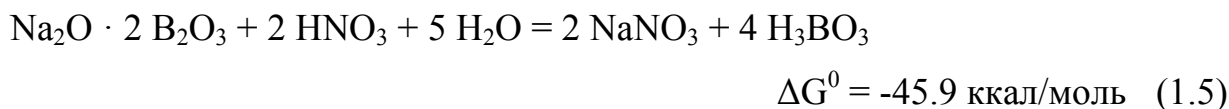
20-50 нм соответственно. Такие пористые стекла по международной классификации IUPAC [100] относятся к мезопористым материалам.

Взаимодействие NaBSiДФС с водными растворами кислот, включая подробный литературный обзор и разработку детализированной физико-химической модели этого взаимодействия, рассмотрены в [4, 102-106] и обобщены в [13, 101]. Согласно указанной модели, механизм получения ПС можно представить следующим.

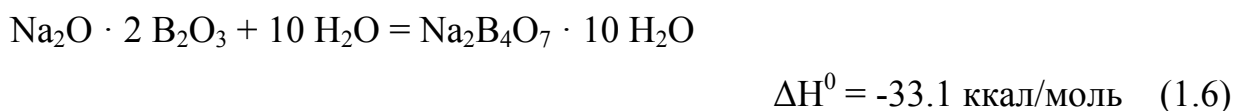
Получение ПС типа МИП

В ходе обработки пластинДФС в водных растворах кислот хорошо растворимые щелочноборатные компоненты НФ (уравнения 1.5-1.7 по данным [102-104]), растворяются и извлекаются из стекла в выщелачивающий раствор:

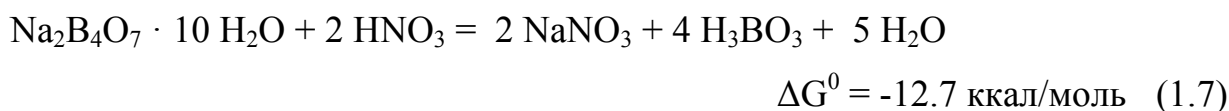
– реакция дибората натрия с раствором кислоты:



– реакция гидратации бората:

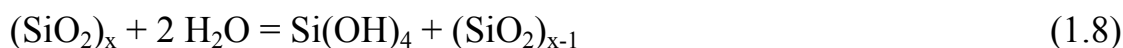


– взаимодействие гидрата с кислотой

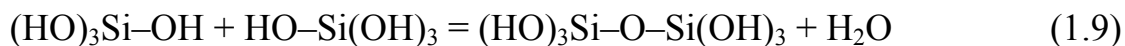


Кремнезем, который также первоначально содержался в НФ, в результате растворения с образованием мономерных форм, их полимеризации (уравнения 1.8-1.9 по данным [105-106]):

– реакция образования мономерной (α -форма) *o*-кремниевой кислоты



- полимеризация *o*-кремниевой кислоты с образованием поликремниевых кислот



и последующего золе-гелеобразования практически полностью остается в формирующемся пористом слое (так называемый вторичный кремнезем) (рисунок 1.7).

Пространственная структура пор МИП ПС определяется именно структурой (размером частиц и плотностью их упаковки) вторичного кремнезема внутри освобождающихся ликвационных каналов ДФС (см. обзор в [107, 108]).

В ходе кислотного выщелачивания двухфазных NaBSi стекол нарастание пористого слоя идет непрерывно, а формирование его структуры совершается периодически. Вторичный кремнезем, входящий в состав НФ и большей частью остающийся в ПС после удаления щелочноборатных компонентов, способен образовывать слоистые отложения геля, называемые стратами. Их образование обусловлено тем, что α -кремневая кислота, являющаяся первичным кремнеземным продуктом растворения кремнезема из НФ, в процессе диффузии сквозь пористый выщелоченный слой может полимеризоваться и затем коагулировать. Страты всегда располагаются параллельно фронту проработки образца. Возникновение периодических кремнеземных осадков в порах может замедлять выщелачивание стекла, а растворение этих осадков при определенных условиях - вызывать увеличение скорости процесса (рисунок 1.11). Толщина и частота образующихся страт определяется температурой и рН раствора внутри пор.

При определенных условиях в выщелачиваемом слое, преимущественно в центральной части образца, за счет вторичного кремнезема формируются так называемые стержневидные неоднородности [109], оси которых всегда ориентированы перпендикулярно фронту выщелачивания образца. В основе интерпретации явления образования стержневидных неоднородностей в ПС лежит идея об осаждении в выщелачиваемом слое двухфазного стекла

микросталлических борсодержащих продуктов, как промежуточной стадии процесса выщелачивания.

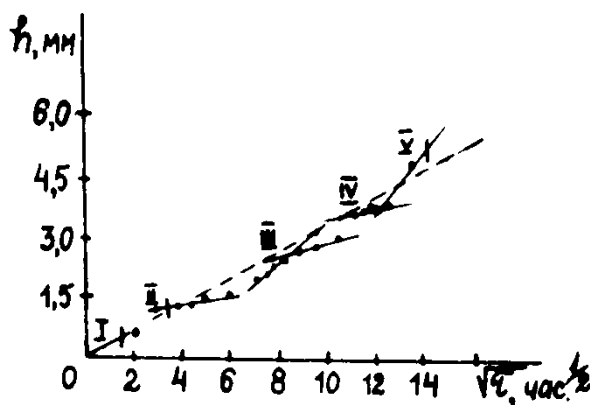
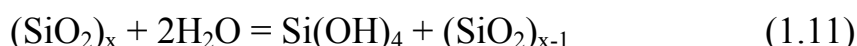


Рисунок 1.11 – Увеличение толщины пористого слоя (h) в зависимости от корня квадратного из времени (\sqrt{t}) в процессе выщелачивания двухфазного стекла 7/70 в 0.1 М растворе HCl при многократном образовании страт. I – IV) – места образования стратт. По данным [106].

Получение ПС типа МАП

Известно, что вторичный кремнезем, содержащийся в МИП ПС, можно удалить при специальной их обработке разбавленными растворами щелочей. Реакции взаимодействия компонентов стекла и щелочного раствора можно записать следующим образом (уравнения 1.10-1.12 по данным [110-112]):



Параметры (размер и объем) пор МАП ПС, из которых полностью корректно удален вторичный кремнезем, обусловлены параметрами

ликвационной структуры (размером ликвационных каналов и относительным объемом НФ) исходного ДФС (см. обзор в [107, 108, 113, 114]).

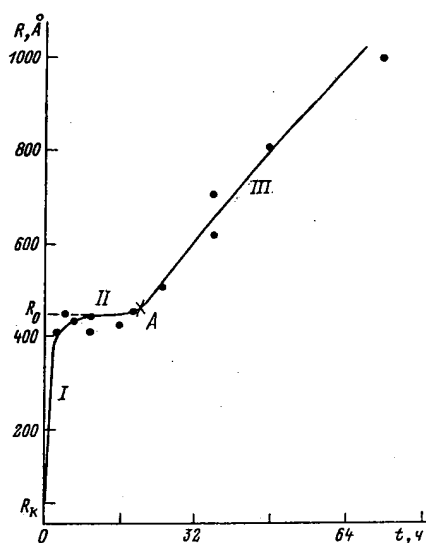


Рисунок 1.12 – Типичная кривая изменения радиуса пор при травлении пористого стекла щелочью. I – этап разрушения коагулированного в пространстве пор кремнезема и высокодисперсной кремнеземной сетки; II – этап растворения граничного слоя, обогащенного оксидом бора; III – этап травления каркаса пористого стекла; R_k – эффективный радиус пор пористого стекла после кислотного выщелачивания; R_0 – радиус натриевооборотных областей; А – условная точка начала травления каркаса. По данным [112].

Типичная кинетическая кривая увеличения радиуса пор ПС пластин в процессе их травления в растворе щелочи (рисунок 1.12) свидетельствует о наличии нескольких этапов щелочного разрушения МИП ПС [112]. Во-первых, это разрушение наружного слоя пор ПС, представляющего собой кремнезем НФ стекла, которое происходит со сравнительно большой скоростью (*этап I*); затем более медленное разрушение обогащенного оксидом бора приповерхностного слоя, соответствующего слою на границе фаз в двухфазном стекле (*этап II*) и далее разрушение каркаса, образованного КФ стекла (*этап III*). Времени выхода кинетической кривой на плато соответствует время практически полного

извлечения вторичного кремнезема из стекла, количество которого можно рассчитать, определив объемную концентрацию SiO_2 в НФ стекла с помощью диаграммы ликвации NaBSi системы (рисунок 1.1). Для достижения однородности размера пор ПС процесс его травления щелочью должен протекать так, чтобы константа скорости диффузии реагента из окружающего раствора в поры была бы много больше константы скорости реакции травления. Важно завершить процесс травления до момента, когда начнется разрушение каркаса ПС [110, 111].

Области применения пористых стекол

За более чем 80-летнюю историю, пористые щелочноборосиликатные стекла нашли широкое применение в разных областях (см. обзоры в [5, 10, 42, 96]) либо как таковые (преимущественно, в качестве сорбентов и селективных мембран), либо как матрицы/подложки для создания различных функциональных элементов устройств интегральной оптики, электроники, аналитического приборостроения и др. Например, пористые стекла используют:

- 1) как промежуточный продукт для получения высококремнеземных стекол (Vycor) [115], которые позже получили название кварцоиды [116];
- 2) в качестве адсорбентов газов [117-120] и жидкостей [121,122];
- 3) в биохимическом катализе в качестве носителей иммобилизованных ферментов (см., например, обзор в [123]);
- 4) как мембраны для фильтрации, например, для разделения жидких смесей методом обратного осмоса [124] или для гемофильтрации в медицине [125];
- 5) в оптике, например, в качестве микрооптических элементов (линз), основанных на локальном лазерном воздействии на поверхность ПС [126],
и в других.

В отмечается, что наряду с очевидными преимуществами ПС перед другими пористыми материалами, промышленное распространение ПС ограничивают высокие издержки их производства и ограничение по формам и размерам их пор.

Тем не менее, в настоящее время новые разработки с применением ПС в качестве функциональных элементов устройств часто встречаются в литературе. Среди них можно отметить:

- 1) создание микрофлюидных устройств для медицинских целей [127];
- 2) создание новых функциональных элементов для интегральной и волоконной оптики [128];
- 3) создание оптико-электронных анализаторов состава газовой среды на базе спектрально-оптических сенсоров сорбционного типа, которые представляют собой мембраны из пористых стекол с внедренными в них из растворов цветными и флуоресцентными кислотно-основными индикаторами либо комплексами, содержащими, например, Co^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} [129, с. 226 – 236];
- 4) функциональные элементы различных технических устройств, которые создают при внедрении в ПС различных металлов, и которые могут, например, служить простым плоским устройством отображения информации на большой экран, способным работать в условиях яркого внешнего освещения [96] и др.

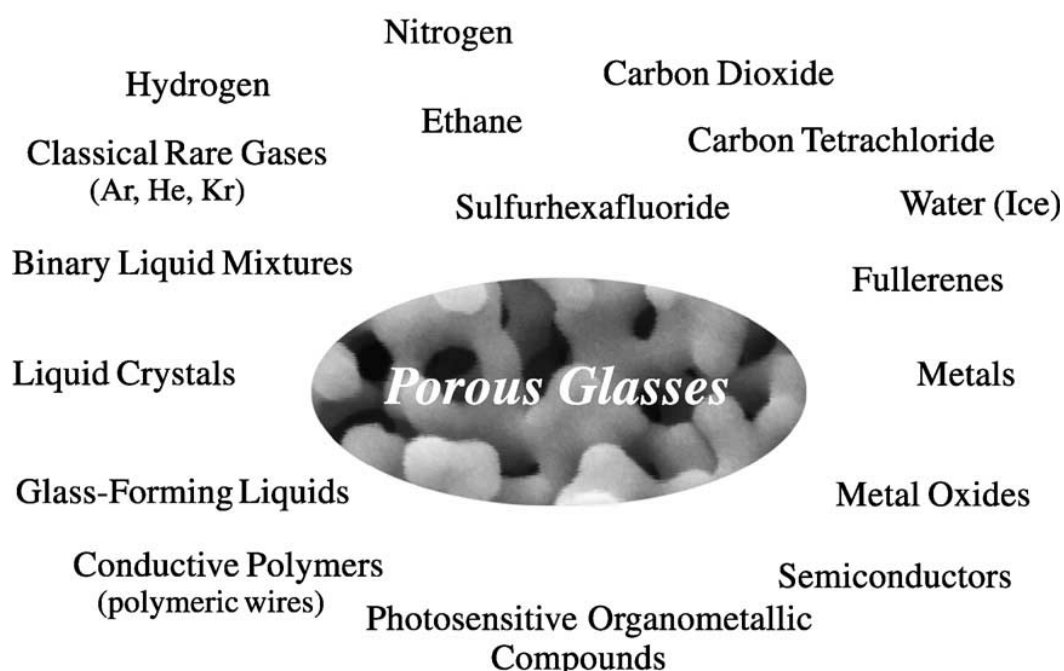


Рисунок 1.13 – Материалы, пригодные для внедрения в поровое пространство пористых стекол. По данным [96].

Неоспоримым достоинством ПС является возможность их перспективного использования в качестве термо-, химически- и биологически стабильных наноструктурированных базовых матриц для внедрения в их поровое пространство различных веществ с целью получения композиционных материалов. О многообразии допантов, которые можно ввести в поровое пространство матриц, чтобы получить новые композитные материалы, свидетельствует рисунок 1.13. Полученные композиционные материалы обладают ценным комплексом свойств, которые, с одной стороны, обеспечиваются свойствами ПС матрицы, а с другой, – свойствами внедренных допантов, которые, к тому же находятся в условиях ограниченной геометрии [130], что способствует уникальным физическим свойствам материала [1].

1.2.2 Пористые стекла на основе двухфазных $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ стекол

Сведения о получении пористых стекол в виде массивных пластин или дисков на основе натриевокалиевоборосиликатных (NaKBSi)ДФС в известной литературе практически отсутствуют, за исключением работ сотрудников ИХС РАН, в которых для получения ПС было использовано стекло только одного состава (по синтезу, мол. %) $4 \text{Na}_2\text{O} - 4 \text{K}_2\text{O} - 32\text{B}_2\text{O}_3 - 60\text{SiO}_2$ после изотермической выдержки при 550°C (см., например [108, 131-133]). Данные о систематических исследованиях влияния последовательного замещения Na_2O на K_2O в NaKBSi ДФС на состав и параметры пористой структуры ПС не обнаружены.

Если, при сохранении общей концентрации щелочей, частичная замена Na_2O на K_2O в составе ДФС приводит к изменениям в ликвационной структуре ДФС [131], то очевидно, что это должно оказать влияние на структуру порового пространства ПС, полученных на их основе. Так, согласно [131, 132], при

выщелачивании двухфазных NaBSi и NaKBSi стекол (с одинаковым суммарным содержанием щелочей) в одинаковых условиях (3М раствор HCl с/без добавки 10 мас. % KCl при кипячении) параметры пор полученных ПС отличаются: пористые стекла из ДФС, содержащих два щелочных оксида, обладают большей пористостью, размерами пор и меньшей удельной поверхностью пор. Однако, в рассматриваемом случае, указанные изменения пористой структуры, помимо влияния присутствия K₂O в ДФС, могут быть обусловлены разным содержанием SiO₂ в составе двухфазных NaBSi (70 мол. %) и NaKBSi (60 мол. %) стекол.

Естественно, что изменение размеров пор сказывается на свойствах ПС. Так, в [133] отмечается, что благодаря увеличению размеров пор ПС из NaKBSi стекол (по сравнению с ПС из NaBSi стекол), которые являются рассеивателями света, снижаются значения коэффициентов пропускания в видимом спектральном диапазоне, особенно в коротковолновой области спектра.

1.2.3. Пористые стекла на основе двухфазных Na₂O- Fe₂O₃-B₂O₃-SiO₂ стекол

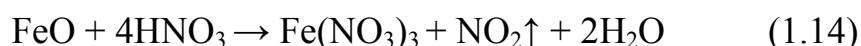
Информация о получении ПС в виде массивных изделий (пластины, диски и др.) на основе двухфазных стекол системы Na₂O- Fe₂O₃-B₂O₃-SiO₂ в известной научной литературе отсутствует.

В патентной литературе удалось найти сведения о способе получения ПС с магнитными свойствами в виде порошка [8, 95]. В качестве исходного ДФС стекла авторы [8, 95] использовали многокомпонентные железосодержащие стекла сложных составов на основе NaBSi системы (см. раздел 1.1.4) в виде размолотых образцов (преимущественный размер фракции ≤ 2.4 микрона), которые подвергали двухстадийному химическому травлению сначала в 0,5 – 3,0 М растворах HNO₃, затем в 0,5 ÷ 1,25 М растворах NaOH. В результате получают высококремнеземный пористый материал, который имеет пористость 0,14 ÷ 0,75

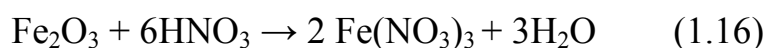
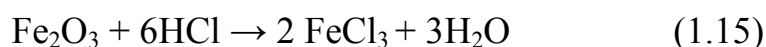
см³/см³, средний радиус пор 17,5 ÷ 210 нм и может обладать коэрцитивной силой (H_c = 16 ÷ 304 эрстед) за счет присутствия железосодержащих кристаллитов размером ≤ (50 ÷ 100) нм. Такой материал применяется в биохимическом анализе для иммобилизации биологических компонентов. Подчеркнем, что полученные указанным способом магнитные ПС существуют только в виде порошка, что можно объяснить не только предварительным помолом стекла, но и недостаточной для наведения двухкаркасной структуры длительностью термической обработки стекла при температурах 550 ÷ 600 °С (всего 69 и 60 ч, соответственно). Это существенно ограничивает возможности практического использования полученных ПС.

Магнитные свойства ПС обусловлены присутствием железосодержащей фазы – оксидов железа, в частности, магнетита, который формируется в двухфазных NaFeBSi стеклах определенных составов (см., например, [9, 94, 134]) в процессе их варки из шихты. Взаимодействие оксидов железа с растворами кислот и щелочей при химической обработке NaFeBSi стекол, происходит следующим образом (уравнения 1.13 – 1.20) [135]:

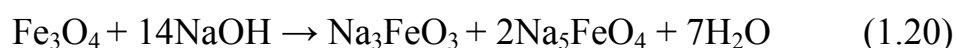
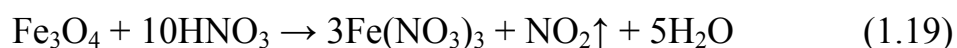
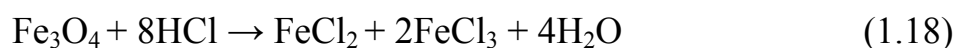
для вюститита:



для гематита:



для магнетита:



Видно, что железосодержащие компоненты стекла могут переходить в травящий раствор и при кислотной, и при щелочной обработке. Можно сделать вывод, что в результате выщелачивания в растворе кислот и последующего щелочного травления железосодержащих ДФС с двухкаркасной структурой в полученных ПС будет содержаться гораздо меньше оксидов железа, чем в исходных ДФС, что подтверждается на практике (см. далее разделы 2.1.2 и 3.2.1.2.4). Существует вероятность практически полного извлечения железа из ДФС определенных составов и с определенной тепловой предысторией, а значит, отсутствие магнетита в полученных ПС, о чем свидетельствуют результаты исследования кинетики химического травления ряда ДФС и рентгено-фазового анализа полученных ПС [9, 136]. Изучение структуры ПС с помощью электронной микроскопии показывает, что на месте железосодержащих кластеров, присутствовавших в ДФС (рисунки 3.15 – 3.17), наблюдаются пустоты (рисунок 3.29).

1.3 Наноструктурированные композиционные материалы на основе нанопористых силикатных матриц

В связи с интенсивным развитием информационных, энергосберегающих, микроаналитических, биохимических и других современных технологий актуальной задачей является создание материалов с элементами наноструктурирования, которые обеспечивают их уникальные функциональные свойства (см. обзор в [1]).

Одним путей создания структурированных материалов с требуемыми параметрами и физическими свойствами является использование матриц, в которые внедряется соответствующее вещество или материал. Таким способом получают *композиционные материалы*, состоящие из двух или более фаз с чёткой границей раздела, в том числе так называемые *нанокомпозиты*, одна из фаз в которых диспергирована до наноуровня [137].

Для получения нанокомпозиционных материалов используются разные матрицы: регулярные 3D системы на основе искусственных опалов [138] с пористостью до 26% от общего объема, материалы типа MCM41 с однородными гексагонально упакованными каналами [6], структуры на основе цеолитов с регулярной трехмерной сетью каналов с порами, сравнимыми с размерами атомов [139], нити на основе хризотилловых асбестов [140], пористые мембраны [141, 142] (на основе пористого кремния, пористого Al_2O_3) как аналог 2D-мерных структур, в которых пористость может достигать 60-70%. Используются и другие материалы, например углеродные нанотрубки [143] или нанотрубки из нитрида бора [144].

В качестве исходных матриц применяют и нерегулярные 3D системы на основе пористых стекол [96, 145]. Комплекс свойств ПС (подробнее см. раздел 1.2) делает их перспективными базовыми матрицами для создания композиционных материалов с заданными свойствами [96, 129]. По таким

характеристикам, как термостойкость, химическая устойчивость, твердость в ряде случаев ПС являются наиболее подходящими.

Примеры использования высококремнеземных ПС для создания нанокompозитов известны [7, 146-148]. Направленно регулируя размеры и геометрию пор ПС-матриц, можно варьировать количество и степень диспергированности вводимого допанта.

Введение материалов (сегнетоэлектрических, полупроводниковых, магнитных и др.) в поры пористых стекол – один из перспективных способов получения нанокластеров различного размера и различной морфологии (3d наночастиц, нанолент и нанопроволок) (см. обзоры в [149-154]). Таким способом удается получить макроскопические объемы нанокластерных материалов, что существенно расширяет круг методов исследования, которые могут быть применены для изучения таких объектов, и открывает новые возможности применения такого рода нанокompозиционных материалов. Комбинированное использование физических (например, введение материалов в поры из жидкой фазы под высоким давлением), а также химических и электрохимических (синтез материалов непосредственно в порах пористой матрицы) методов позволяет получать металлические, полупроводниковые и диэлектрические (сегнетоэлектрические) нанокластерные материалы. Применение различных пористых стекол позволяет варьировать характерные размеры кластеров от единиц до сотен нанометров.

К наиболее интересным системам, получаемым такими методами, можно отнести нанокompозиты со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков.

1.3.1 Композиционные материалы со свойствами сегнетоэлектриков

Общие представления о сегнетоэлектриках (обзор по данным [155-161]).

Как хорошо известно, сегнетоэлектрики (ферроэлектрики) — это диэлектрические материалы, которые переходят в упорядоченное поляризованное состояние при отсутствии внешнего электрического поля. Происходит это из-за структурной перестройки, обусловленной ФП, который может быть спровоцирован в результате тепловых (у сегнетоэластиков), механических (у пьезоэлектриков) или других случайных процессов неэлектрической природы.

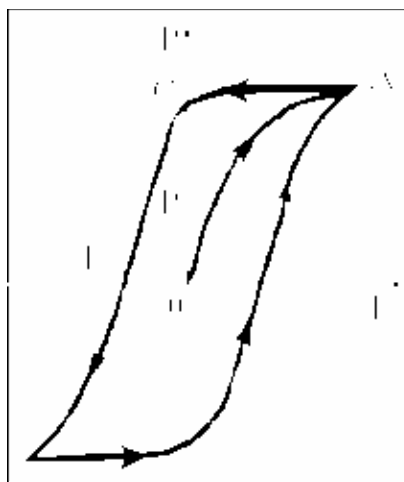


Рисунок 1.13 – Типичная петля гистерезиса при поляризации сегнетоэлектрика переменным напряжением:

P_s – максимальная спонтанная поляризация. E_c – коэрцитивная сила

По данным [156].

Для сегнетоэлектриков характерны следующие особенности:

- 1) высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ , достигающие до нескольких десятков тысяч (у обычных диэлектриков $\epsilon < 10$);
- 2) нелинейная зависимость ϵ от приложенного внешнего электрического поля (сегнетоэлектрический гистерезис (рисунок 1.13));

3) зависимость показателя преломления материала от приложенного внешнего электрического поля.

Все известные сегнетоэлектрики можно разбить на две группы по содержанию в них водорода: содержащие водород (сегнетова соль, фосфаты, арсенаты калия), не содержащие водород или сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа (титанат бария, ниобат калия, нитрит натрия, нитрат калия).

Примеры практического использования сегнетоэлектрических материалов:

- 1) для создания многослойных конденсаторов (титанат бария BaTiO_3);
- 2) для создания интегральных оптических модуляторов и диффлекторов (ниобат лития LiNbO_3);
- 3) для удвоения оптической частоты лазеров (дигидроортофосфат калия KH_2PO_4);
- 4) как фотоприемники для ИК-области спектра (триглицинсульфат TGS);
- 5) для пьезоэлектрических преобразователей, гидрофонов, измерителей преобразователей давления (сегнетоэлектрическая керамика и сегнетоэлектрические полимеры);
- 6) для создания современных энергонезависимых устройств оперативной памяти (RAM) [161] с перспективой возможного применения в оборонной промышленности (нитрат калия KNO_3).

Сегнетоэлектрик нитрат калия (KNO_3)

Быстрое развитие экспериментальной техники и теоретических представлений физики сегнетоэлектрических оксидов вызвало интерес ученых к KNO_3 и его свойствам с точки зрения возможности новых применений [160, 161].

Существование полиморфной структуры у нитрата калия впервые было показано еще в 1916 г. [162]. Массивный нитрат калия (KNO_3) является материалом, для которого известны три полиморфные модификации: стабильная α - [163] и высокотемпературные метастабильные β - и γ -модификации [164].

Нагрев при комнатном давлении на воздухе орторомбической фазы α - KNO_3 приводит к ее твердофазному переходу при $\sim 128^\circ\text{C}$ (401 K) в метастабильную тригональную β -фазу. Дальнейший нагрев до $\sim 200^\circ\text{C}$ (473 K) с последующим охлаждением приводит к твердофазным трансформациям $\beta \rightarrow \gamma$ при температуре $\sim 125^\circ\text{C}$ (396 K) и $\gamma \rightarrow \alpha$ при температуре $\sim 110^\circ\text{C}$ (383 K) [164]. Из трех полиморфных модификаций KNO_3 только γ - фаза обладает сегнетоэлектрическими свойствами [165]. На рисунке 1.14 представлена структура двух модификаций KNO_3 [160, 166]. Особенностью этого сегнетоэлектрика является то, что сегнетоэлектрические искажения связаны с вращением треугольных групп NO_3^- . В фазе γ - KNO_3 слои NO_3^- смещены из положения середины между слоями K^+ , что приводит к полярной структуре.

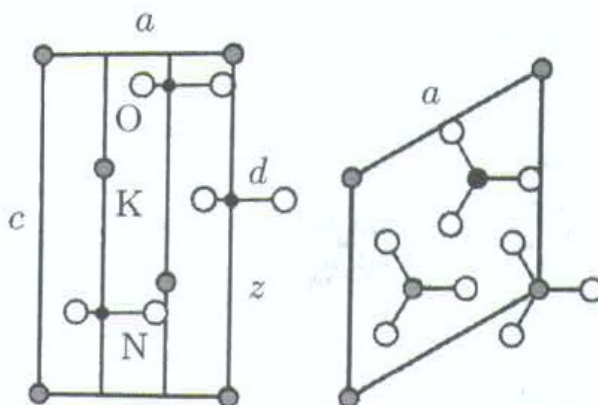


Рисунок 1.14 – Кристаллическая структура KNO_3 : α - KNO_3 фаза (слева), γ - KNO_3 фаза (справа).

По данным [160, 166].

Исследователи сходятся во мнении, что массивный KNO_3 обладает характеристиками, которые делают его идеальным сегнетоэлектриком (см. обзор в [161]): низкая диэлектрическая проницаемость (рисунок 1.15) и высокое удельное сопротивление, слабо зависящее от температуры и имеющее значения порядка 10^{-7} Ом/см [167]. Самым очевидным недостатком, ограничивающим его применение, является неудобный температурный диапазон существования сегнетоэлектрической γ - KNO_3 фазы. В массивном материале есть возможность

изменить указанный диапазон – поместить материал под давление (рисунок 1.16) [160, 168].

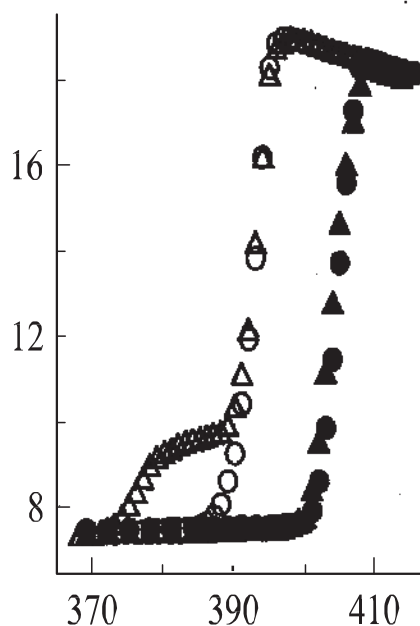


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц для объемного KNO_3 при нагреве до 463 К (треугольники) в сравнении с нагревом до 423 К (кружки). Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение. По данным [167].

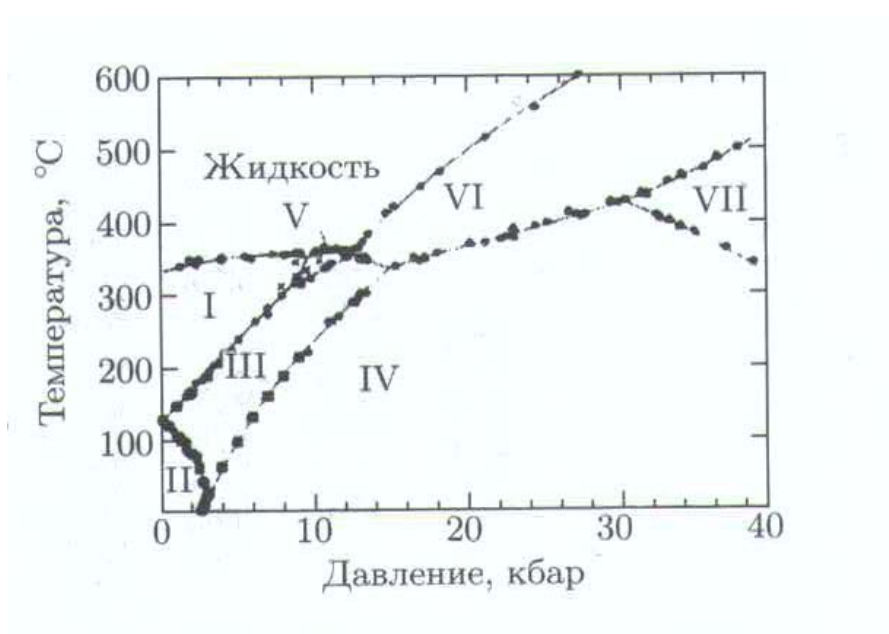


Рисунок 1.16 – Фазовая диаграмма массивного KNO_3 в переменных условиях давление-температура. По данным [160, 168].

Нанокпозиционные материалы с сегнетоэлектрическими свойствами

До относительно недавнего времени (до конца 1990 годов) считалось, что сегнетоэлектричество в некоторых веществах должно исчезать при их переходе в наноразмерное состояние (ниже 10 нм) [160, 169]. Результаты исследований последних лет опровергли эти представления. Материалы в наноразмерном состоянии продолжают проявлять сегнетоэлектрические свойства, хотя характеристики проявлений этого свойства изменяются. В частности, изменяются температуры ФП [146-148 и др.].

На рисунке 1.17 приведена зависимость ФП в сегнетоэлектрике KN_2PO_4 (дигидроортофосфат калия) от размера его частиц, внедренных либо в искусственный опал (размеры пор $D_{\text{пор}} \sim 100$ либо 20 нм), либо в пористое стекло Visor ($D_{\text{пор}} \sim 7$ нм) [147]. Видно, что с уменьшением размеров пор матрицы температура ФП в KN_2PO_4 снижается.

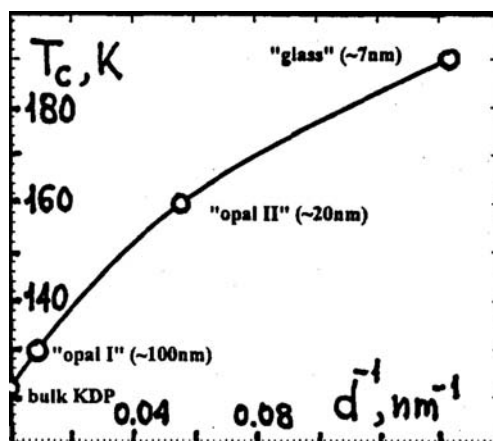


Рисунок 1.17 – Зависимость температуры сегнетоэлектрического ФП в дигидроортофосфате калия (KN_2PO_4) от размера его частиц.

По данным [147].

В работе [148] изучали свойства сегнетоэлектриков NaNO_2 и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$, внедренных в ПС, изготовленные из двухфазных NaBSi стекол

и обладающие размером пор $D_{\text{пор}} \sim 45$ и 320 нм. ФП в композитах исследовали тремя независимыми методами: диэлектрическим, пьезоэлектрическим и дилатометрическим. Результаты показали, что с уменьшением размеров пор матрицы температуры фазовых переходов имеют тенденцию к снижению для обоих типов допантов. На рисунке 1.18 приведен характерный пример: при внедрении NaNO_2 в поры размером 320 нм ФП наблюдается при температуре ~ 435 К, при внедрении в поры размером 45 нм – ~ 432 К. Для массивного NaNO_2 сегнетоэлектрический ФП наблюдается при температуре 436 К [170, зл. 9].

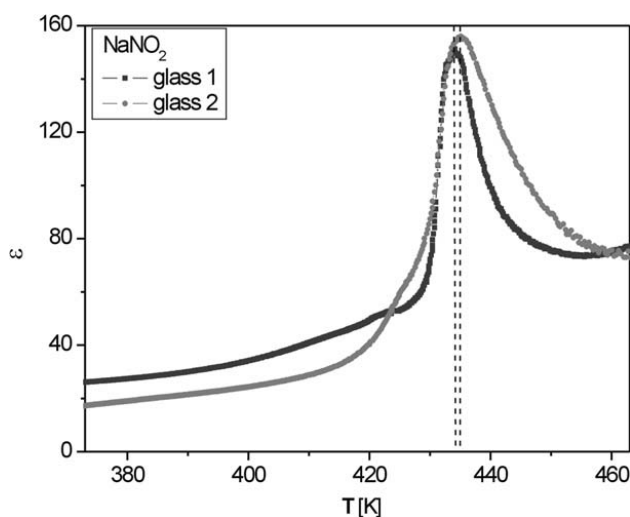


Рисунок 1.18 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ для нанокompозитов с NaNO_2 (glass 1: $D_{\text{пор}} 45$ нм; glass 2: $D_{\text{пор}} 320$ нм), введенным в поры матриц из расплава.

По данным [148].

Наноразмерные сегнетоэлектрики применяются в современных пьезоэлектрических датчиках, оптических волноводах, устройствах оптической памяти, и в устройствах приемников и передатчиков звука (обзор в [7]).

Свойства нанодиспергированного нитрата калия (KNO_3)

Нитрат калия (KNO_3) также является объектом для внедрения в поры различных матриц с целью изучения изменений в его свойствах при переходе в нанодиспергированное состояние.

В статье 1988 г [171] были проведены исследования тонких (толщиной 75-500 нм) пленок из KNO_3 . Отмечен рост диэлектрической проницаемости и температурные сдвиги ФП в зависимости от толщины пленки. На рисунке 1.19 представлены результаты исследований изменения температуры ФП в исследованных материалах. Видно, что температуры ФП в пленках KNO_3 изменяются таким образом, что уменьшение толщины пленки ведет к увеличению температурного интервала существования $\gamma\text{-KNO}_3$ фазы, причем температура ФП между фазами $\beta\text{-KNO}_3$ и $\gamma\text{-KNO}_3$ растет медленнее, чем опускается температура ФП между фазами $\gamma\text{-KNO}_3$ и $\alpha\text{-KNO}_3$.

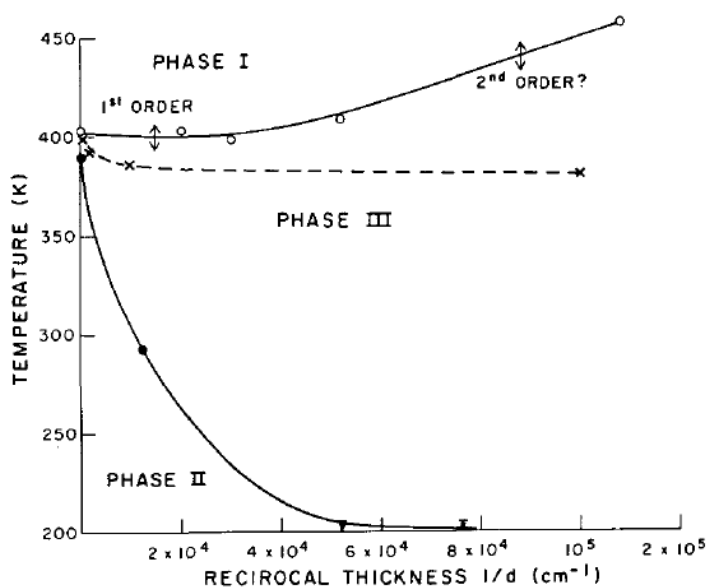


Рисунок 1.19 – Зависимость температуры фазовых переходов от обратной толщины тонкой пленки из KNO_3 .

По данным [171].

В работах [6, 172] исследовали свойства сегнетоэлектрика KNO_3 внутри МСМ41 – пористых матриц с регулярной гексагональной упаковкой каналов ($D_{\text{пор}}$

3,7 и 2,6 нм) типа пчелиных сот толщиной стенок порядка 0,6–0,8 нм. Результаты исследований диэлектрических (рисунок 1.20 а) и калориметрических (рисунок 1.20 б) свойств хорошо согласованы между собой и говорят о росте диэлектрической проницаемости в образцах по мере уменьшения размера пор; температуры ФП смещаются: переход из α - KNO_3 в β - KNO_3 при нагревании незначительно увеличивался (404 К для массивного KNO_3 ; 405,6 К для образца с порами 3,7 нм; 406,1 К для образца с порами 2,6 нм); для ФП из β - KNO_3 в γ - KNO_3 при охлаждении температура изменилась незначительно; при дальнейшем охлаждении фаза γ - KNO_3 сохранилась вплоть до температур 349 и 342 К для образцов с порами 3,7 и 2,6 нм соответственно. При каждом следующем прогреве температурный диапазон существования γ - KNO_3 дополнительно расширялся в сторону низких температур.

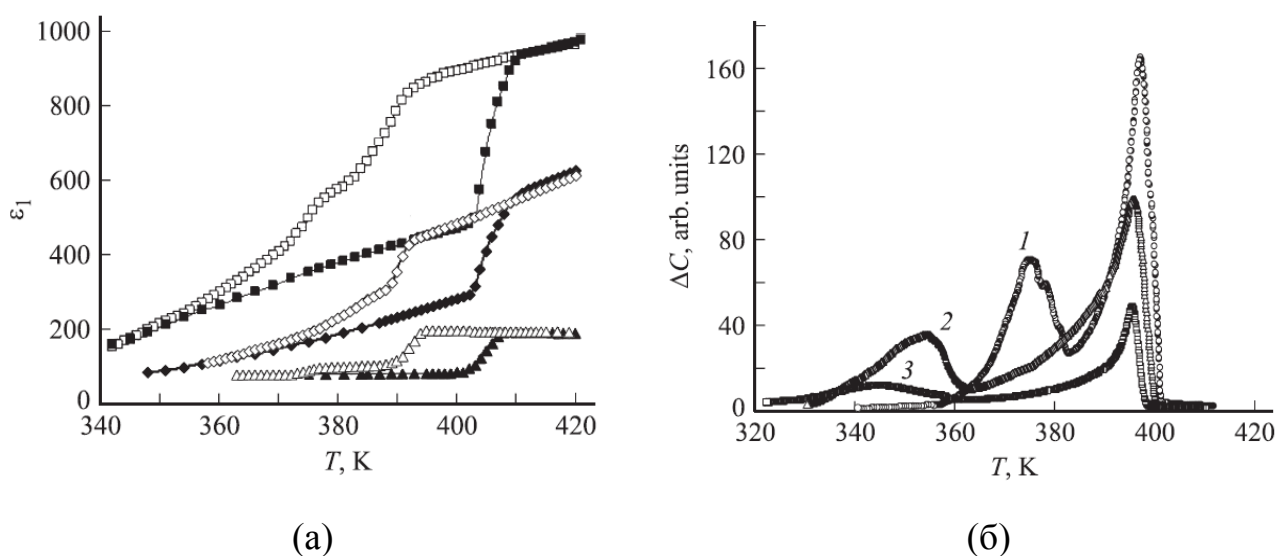


Рисунок 1.20 – Результаты исследования свойств нитрата калия KNO_3 , внедренного внутрь пор матрицы MCM41: (а) температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости массивного KNO_3 (треугольники) и нанокompозитов с KNO_3 в порах размером 3,7 нм (ромбы) и 2,6 нм (квадраты), полученные на частоте 1МГц. Темные и светлые символы — нагрев и охлаждение соответственно. Значения проницаемости для объемного KNO_3 умножены на 10; (б) относительные изменения теплоемкости C для массивного KNO_3 (1) и нанокompозитов с KNO_3 в порах размером 3,7 нм (2) и 2,6 нм (3) при охлаждении

от 463 К. По данным [6, 172].

В работах [7, 173] заполняли поры высококремнеземных ПС с размерами пор 23 и 160 нм нитратом калия из раствора и из расплава. В результате дилатометрических (рисунок 1. 21 а, б), диэлектрических (рисунок 1. 21 в, г) и калориметрических (рисунок 1.21 д, е) исследований было установлено расширение диапазона существования сегнетоэлектрической γ - KNO_3 фазы (температура превращения из β -фазы в γ -фазу смещается незначительно, в то время как температура ФП из γ -фазы в α -фазу разнится по сравнению с массивным материалом, на 20 и 37 К для образцов с размером пор 160 и 23 нм соответственно), причем при переходе к матрицам с меньшим размером пор температуры ФП смещаются относительно температур ФП массивного материала сильнее.

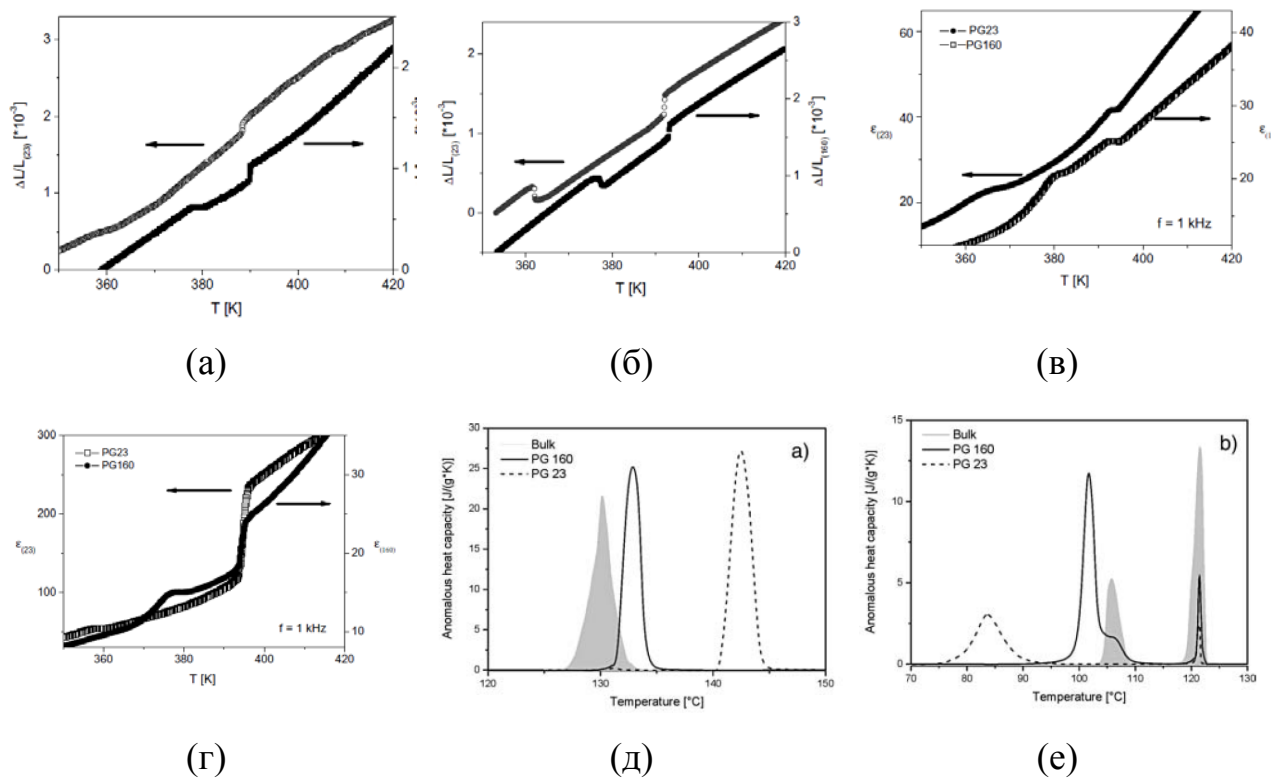


Рисунок 1.21 – Дилатометрические (а, б), диэлектрические (в, г) и калориметрические (д, е) свойства нанокomпозиционных материалов на

основе ПС, допированных KNO_3 . Диаметр пор матрицы, нм: ~ 23 (PG23), ~ 160 (PG160). Введение допанта: из солевого расплава (а, в, д, е); из водно-солевого раствора (б, г). По данным [7, 173].

Кроме того, при внедрении в поры меньшего из двух выбранных размеров значения диэлектрической проницаемости возрастают. Чем больше допанта вошло в поры матрицы, тем более ярко выраженными являются точки ФП. Также в [173] были отмечены аномалии температуры плавления KNO_3 , заключенного в поры ПС (рисунок 1.22).

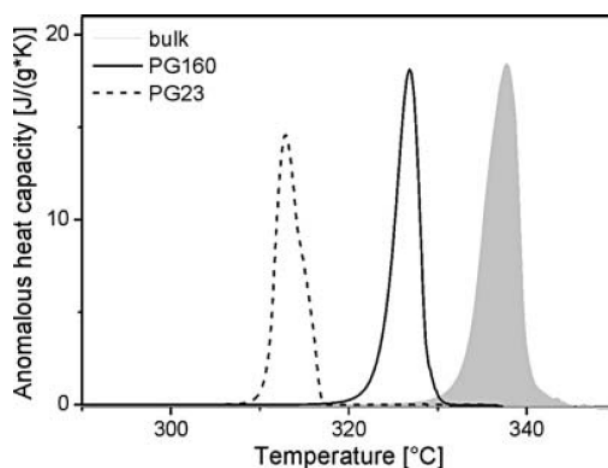


Рисунок 1.22 – Исследование теплоемкости нанокomпозиционных материалов на основе ПС, допированных KNO_3 . Диаметр пор матрицы, нм: ~ 23 (PG23), ~ 160 (PG160). По данным [173].

Результаты сравнения изменения температур ФП в KNO_3 в зависимости от размеров пор матриц по данным разных авторов приведены на рисунке 1.23.

Существуют разные точки зрения о возможных причинах «размерного эффекта» в нанокomпозитах с KNO_3 . Например, авторы [173] делают вывод, что при внедрении частиц KNO_3 в поры матриц наблюдаемый эффект изменения температур ФП такой же, как если бы на массивный материал воздействовали давлением (зависимость ФП в KNO_3 от приложенного давления приведена на рисунке 1.16 по данным [168]). То есть, материал в условиях ограниченной

геометрии находится под напряжением и потому изменяет свои свойства. В работах [6, 172] говорится о присутствии максвелл-вагнеровских поляризационных процессов. В работе [171] авторы предлагают свою теорию, согласно которой сдвиг ФП связан с тем, что частицы KNO_3 в наноразмерном состоянии более упорядочены, чем внутри массивного материала KNO_3 . Такое состояние называют «супер-поляризацией» и связывают с существованием сравнительно большого электрического поля на поверхности.

Так или иначе, во всех работах отмечается, что свойства наноразмерного KNO_3 строго зависят от способа его получения, толщины слоя сегнетоэлектрика и типа электродов, таким образом, делая толкование экспериментальных результатов тесно связанным с использованной технологией изготовления [7, 171].

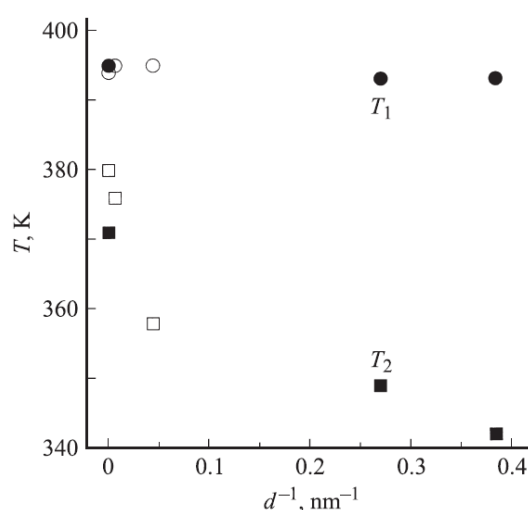


Рисунок 1.23 – Зависимости верхней T_1 (кружки) и нижней T_2 (квадраты) границ существования сегнетоэлектрической фазы от обратного размера пор, полученные при охлаждении композитов (по данным [6]).

Светлыми символами показаны данные [7, 173], темными – данные [6, 172].

1.3.2 Композиционные материалы со свойствами мультиферроиков

Как известно, *мультиферроики* – класс веществ, в котором сосуществуют как минимум два из трех типов «ферро-» упорядочений, например, сегнетоэлектрическое и ферромагнитное [3, 160 *раздел 5.3*, 174-176]. Взаимосвязь этих подсистем характеризуется магнитоэлектрическим эффектом (МЭ-эффект), который проявляется в индуцированной магнитным полем электрической поляризации и индуцированной электрическим полем намагниченности материала (рисунок 1.24) [176].

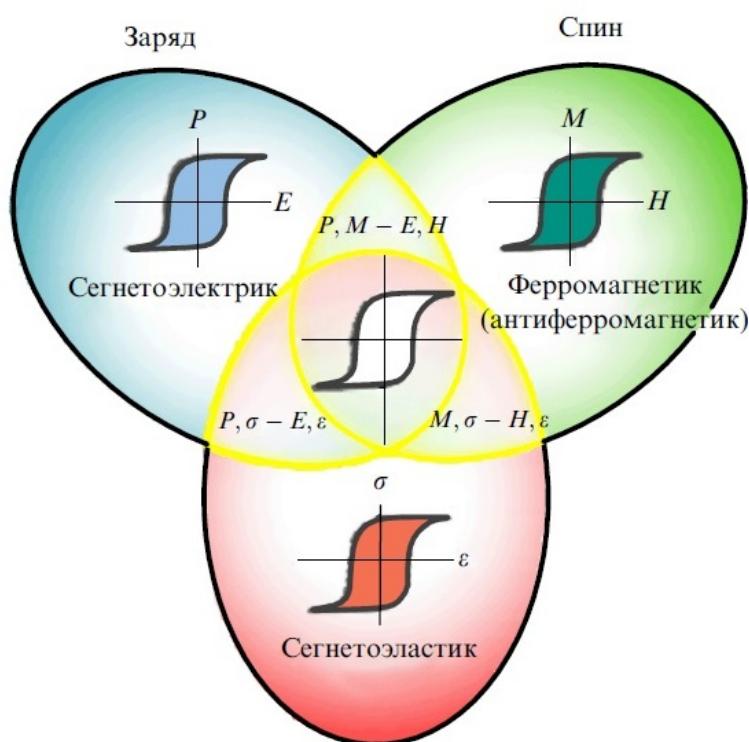


Рисунок 1.24 – Три класса «ферроупорядоченных» веществ: сегнетоэлектрики, ферромагнетики (антиферромагнетики), сегнетоэластики. Каждый из классов характеризуется соответствующими петлями гистерезиса: $P(E)$, $M(H)$, $\sigma(\epsilon)$. Мультиферроики лежат на пересечении этих множеств. По данным [176].

Следует отметить, что такие вещества исследовали в Советском Союзе, начиная с первой половины 1960 гг., называя их *сегнетомагнетиками* [175, 177].

Согласно [3] для мультиферроиков характерны магнито­зависимые электрические упорядочения (поляризация возникает благодаря наличию определенной спиновой структуры) и магнитонезависимые (магнитная подрешетка существует независимо от сегнетоэлектрического упорядочения).

Типы мультиферроиков, микроскопические механизмы МЭ-эффекта и роль интерфейсов в мультиферроиках подробно рассмотрены в обзорах [3, 160 *раздел 5.3*, 176].

По степени однородности структуры различают гомогенные и гетерогенные (композитные) мультиферроики. Существуют различные способы получения гомогенных мультиферроиков (с использованием золь-гель технологии, твердофазного синтеза, метода закалки оксидного расплава, выращивания монокристаллов твердых растворов и др.) и к настоящему времени уже известно много такого рода веществ: перовскиты и перовскитоподобные соединения (например, BiFeO_3), борациты (например, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$), ортофосфаты (например, LiFePO_4), манганиты редкоземельных элементов (например, YMnO_3), гексаферриты щелочноземельных металлов (например, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$); мультиферроики на основе фторидов (соединения с общей формулой BaMFe_4 , где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$) либо на основе органических соединений (комплексы переходных металлов с органическими лигандами, например, $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{M}(\text{HCO}_2)_3$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и многие другие.

Следует отметить, что среди гомогенных мультиферроиков модельным объектом в области магнитоэлектричества является феррит висмута (рисунок 1.25) [176], который хорошо изучен и благодаря своей простой кристаллической структуре, высоким температурам магнитного (температура Нееля $T_N = 643 \text{ K}$ [3, 176]) и электрического (температура Кюри $T_C = 1083 \text{ K}$ [176] - 1103 K [3]) упорядочений, а также разнообразию типов МЭ-взаимодействий [176] перспективен и находит практическое применение в различных областях, в частности, в электронике и фотонике.

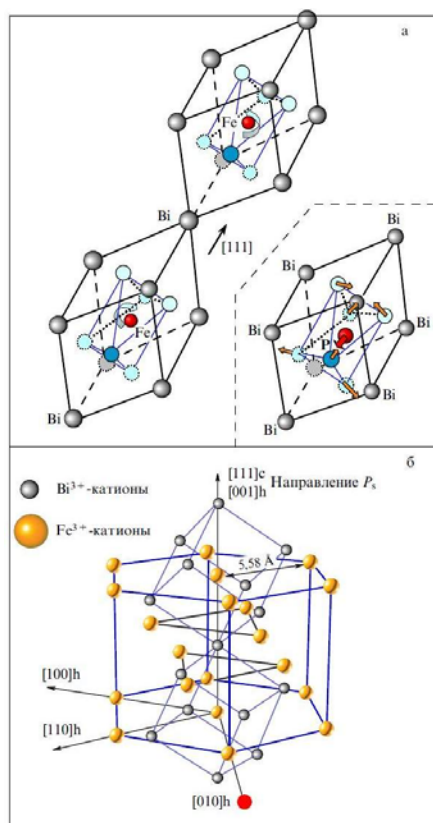


Рисунок 1.25 – (а) Ячейка феррита вистмута, представляющая собой ромбоэдрически искаженную перовскитную ячейку, удвоенную за счет антипараллельного вращения кислородных октаэдров вокруг оси $[111]$. (б) Ячейка феррита висмута в гексагональной установке. По данным [176].

В отличие от гомогенных композитные мультиферроики состоят из двух отдельных фаз (сегнетоэлектрической и ферромагнитной), для реализации чего существуют различные способы, например, получение и последующее спекание частиц типа ядро-оболочка; наложение наноразмерных пленок; создание наноструктурированных столбчатых структур (колонн) из несмешиваемых фаз, например, шпинельной или перовскитной и др. [3, 178-183]. В определенной степени этим обусловлены преимущества композитных мультиферроиков по сравнению с гомогенными, поскольку наличие четких границ раздела и максимальной площади поверхности контакта двух фаз способствует достижению более высоких значений магнитоэлектрического эффекта.

Согласно литературным источникам, мультиферроики являются перспективными и чрезвычайно востребованными материалами для

информационных и энергосберегающих технологий (см. обзор в [176]), например, в устройствах спинтроники, сенсорах, запоминающих устройствах [184-186]. Это делает актуальными исследования, направленные на создание мультиферроиков нового поколения, получение которых позволило бы избежать либо минимизировать недостатки известных в настоящее время материалов. Так, в гомогенных мультиферроиках возможно появление высоких токов утечки вследствие нестехиометрии и дефектов кристаллической структуры, а в гетерогенных мультиферроиках возникает проблема минимизации химического взаимодействия компонентов, получения четких границ раздела и максимальной площади поверхности контакта двух смешанных фаз. Помимо этого, большинство известных мультиферроиков проявляют МЭ-взаимодействия при низких температурах, в связи с чем актуальным является поиск сред, в которых температура магнитного упорядочения соответствует комнатной и выше.

Как было показано ранее (см. раздел 1.3.1), перспективным способом создания наноструктурированных композиционных материалов является внедрение различных веществ с полезными функциональными свойствами в матрицы из высококремнеземных пористых стекол.

Однако в ходе литературного и патентного поиска, проведенного при планировании диссертационного исследования, сведения об использовании этого способа для внедрения сегнетоэлектрика в матрицу из нанопористого стекла с ферромагнитными свойствами в известной литературе не были обнаружены. Подтверждением принципиальной новизны методики, реализованной в диссертационной работе, является то, что в период ее выполнения при непосредственном участии автора диссертации были получены патенты РФ на изобретение способов получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами [187] и композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла [188].

Заключение по Главе 1.

В результате проведенного литературного и патентного поиска установлена актуальность получения новых высококремнеземных нанопористых стекол на основе двухфазных стекол оксидной стеклообразующей NaBSi системы, составы которых модифицированы путем введения оксидов калия либо железа в шихту, и использование таких ПС в качестве базовых матриц для создания новых наноструктурированных композиционных материалов с сегнетоэлектрическими и мультиферроидными свойствами. Однако, направленный синтез указанных ПС и НКМ сдерживается отсутствием в литературе необходимых для этого сведений.

Прежде всего, нет данных о систематических исследованиях влияния поэтапной замены Na_2O на K_2O в NaKBSi стеклах, составы которых могут находиться в области метастабильного фазового разделения, на их ликвационную структуру и физико-химические свойства, в частности, химическую устойчивость, равно как и на состав и параметры пористой структуры ПС. Публикации, в которых рассматривается ликвационная структура и свойства железосодержащих NaBSi стекол составов, склонных к метастабильному фазовому разделению, на момент начала выполнения диссертационной работы были крайне ограничены, а сведения о получении ПС в виде массивных изделий (пластины, диски и др.) на основе таких двухфазных стекол в известной научной литературе отсутствовали. Дело осложняется отсутствием диаграмм состояния указанных четырехкомпонентных систем, в связи с чем невозможна предварительная оценка составов и относительных объемов сосуществующих фаз, информация о которых позволяет проводить обоснованный выбор температурно-временных режимов тепловой обработки исходных стекол и условий химического травления двухфазных стекол.

Анализ литературных данных показал, что способы получения композиционных материалов, например, с сегнетоэлектрическими свойствами, путем введения сегнетоэлектриков в матрицы из ПС, известны, хотя и имеют

некоторые недостатки (см. обзор во Введении). Так, размеры пор использованных ПС-матриц (≥ 23 нм) не позволяли в полной мере оценить влияние размерного фактора на свойства сегнетоэлектриков (температура ФП, температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы), внедренных в их поровое пространство, а сегнетоэлектрики вводили в ПС главным образом из солевых расплавов, что может приводить к невоспроизводимости фазовой структуры НКМ. Указанных недостатков лишен известный способ внедрения сегнетоэлектриков в силикатные матрицы типа МСМ-41 (размер пор 3,7 и 2,6 нм), однако специфика данных матриц заключается в методике их изготовления и в их структуре с регулярной гексагональной упаковкой каналов типа пчелиных сот с толщиной стенок порядка 0,6–0,8 нм, отличной от изотропной структуры порового пространства ПС, что затрудняет обобщение результатов.

Что касается направленного синтеза новых композиционных мультиферроиков путем внедрения сегнетоэлектрика в поровое пространство магнитных пористых стекол, то в литературе, известной на момент начала выполнения диссертационной исследования, сведения о таком подходе не были обнаружены.

С учетом анализа литературы была сформулирована цель диссертационной работы и намечены основные задачи, которые необходимо решить для ее достижения (приведены во Введении).

Глава 2. Объекты и методы исследования

В данной главе описаны объекты, выбранные для проведения исследования, способы их получения, методы исследования их составов и структуры, подходы и методы изучения их свойств с указанием приборной базы и порядка подготовки образцов, примененные в работе.

2.1 Объекты

Объектами были двухфазные натриевоборосиликатные (NaBSi) стекла с добавками либо оксида калия (NaKBSi), либо оксида железа (NaFeBSi), полученные из них пористые МИП и МАП стекла (в соответствии с классификацией С. П. Жданова [98] – см. раздел 1.2.1), а также наноструктурированные композиционные материалы с сегнетоэлектрическими и мультиферроидными свойствами на основе матриц из пористых стекол.

Все этапы синтеза исследуемых объектов, начиная с варки исходных стекол из шихты (исключения оговорены) и заканчивая изготовлением композитов были произведены нами в лабораторных условиях в ЛФХС ИХС РАН.

2.1.1. Двухфазные стекла

Выбор составов исходных щелочноборосиликатных стекол и режимов их тепловой обработки для получения ДФС проводили, ориентируясь на получение

из них ПС и затем НКМ, а также для установления взаимосвязи «состав – структура – свойства» материалов на всех этапах синтеза.

Натриевокалиевоборосиликатные (NaKBSi) стекла были синтезированы способом варки из шихты по методу, описанному в разделе 2.2.1.1, путем последовательного (через 2 мол. % по синтезу) замещения оксида натрия оксидом калия в NaBSi стеклах при сохранении молярного соотношения остальных компонентов в стекле без изменений. Синтез проводили для двух разрезов по содержанию оксида кремния – 60 и 70 мол. % (по синтезу).

Железосодержащие натриевоборосиликатные (NaFeBSi) стекла были синтезированы способом варки из шихты по методу, описанному в разделе 2.2.1.1, введением в состав железа за счет остальных компонентов.

Для фазового разделения в стеклах обеих систем проводили специальные тепловой обработки (т.о.) с учетом сведений о температурно-временных режимах т.о. стекол базовой NaBSi системы, необходимых для достижения фазового равновесия в ДФС (см. обзоры в [10, 13]). Режимы т.о. стекол указаны в разделе 2.2.1.1. Составы NaKBSi и NaFeBSi стекол по синтезу и анализу, проведенному определенному по методикам, описанным в разделе 2.2.1, представлены в таблицах 2.1 и 2.2 соответственно. Так же в представленных таблицах приведены данные по плотности ДФС, методика определения которой описана в разделе 2.2.2.3.1. Результаты исследования двухфазных стекол приведены в Главе 3.

Таблица 2.1 – Составы и плотность двухфазных натриевокалиевоборосиликатных стекол

Обозначение стекла	Содержание по синтезу мол. %		Состав по анализу мол. %				Плотность ρ , г/см ³
	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	
NaKBSi/1	60,00 ^{*)}	-	7,06	-	32,56	60,38	2,197
NaKBSi/2		2,00	5,60	2,46	30,68	61,25	2,201
NaKBSi/3		4,00	3,79	3,72	32,77	59,72	2,182
NaKBSi/4		6,00	2,25	6,86	30,69	60,19	2,218
NaKBSi/5		8,00	-	7,27	31,8	60,93	2,211
NaKBSi/6	70,00 ^{**)}	-	7,37	-	22,88	69,75	2,255
NaKBSi/7		2,00	5,51	2,19	21,84	70,46	2,274
NaKBSi/8		4,00	4,13	4,34	21,69	69,84	2,279
NaKBSi/9		6,00	2,22	6,54	21,55	69,68	2,288
NaKBSi/10		8,00	-	7,89	21,97	70,14	2,284

Примечание: *) серия I, **) серия II; прочерк означает, что данный компонент не вводили в шихту при варке стекла; для каждого двухфазного стекла проводили как минимум три химических анализа состава. Погрешность метода, допустимая при исследовании составов указана в разделе 2.2.2.1.

Таблица 2.2 – Составы и плотность двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол

Обозначение стекала	Содержание Fe_2O_3 _{вал}		Состав по анализу мол. %					Плотность ρ , г/см ³
	мас. % (мол. %)		Na_2O	B_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	
	синтез	анализ						
NaFeBSi/1	25 (12)	25,86 (11,72)	5,03	19,63	60,83	8,63	5,88	2,548
NaFeBSi/2	20 (8)	19,96 (8,74)	4,79	14,09	70,41	6,43	4,28	2,504
NaFeBSi/3	15 (6)	14,95 (6,40)	4,64	18,63	69,03	4,97	2,72	2,401
NaFeBSi/4	18 (8)	18,76 (8,24)	6,94	20,52	62,63	6,32	3,60	2,442
NaFeBSi/5	18 (8)	18,61 (8,02)	6,59	12,98	70,93	6,31	3,19	2,459

Примечание: для каждого двухфазного стекла проводили как минимум три химических анализа состава. Приведенные результаты – среднее значение; погрешность метода определения составов указана в разделе 2.2.2.1.

2.1.2 Пористые стекла

Получение ПС является необходимым этапом создания НКМ. Исследование материала на этом этапе обусловлено необходимостью регулировать параметры структуры порового пространства ПС и их свойства с целью обоснованного выбора ПС, пригодных для изготовления НКМ. Также исследования проводили с целью выявления взаимосвязи состав – структура – свойства на всех этапах синтеза.

Пористые стекла из двухфазных NaKBSi и NaFeBSi стекол (в дальнейшем – пористые NaKBSi и NaFeBSi стекла) получали выщелачиванием пластинДФС в растворах кислот (ПС типа МИП) и дополнительным химическим травлением в растворах щелочей (ПС типа МАП). Относительно пористых NaFeBSi стекол необходимо дополнительно отметить, что они были получены изДФС, прошедших тепловую обработку только по одному режиму, а именно при 550 °С в течение 130 ч. Подробно методика получения ПС описана в разделе 2.2.1.2.

Обязательным условием дальнейшей работы с ПС являлась «выживаемость» образцов в травящих растворах, то есть сохранение геометрических размеров пластин без растрескивания. В результате исследований пригодными ПС для создания из них НКМ были выбраны по 2 стекла, синтезированные из двухфазных NaKBSi и NaFeBSi стекол (таблица 2.3). Результаты исследований ПС приведены в Главе 3.

Таблица 2.3 – Составы пористых NaKBSi и NaFeBSi стекол и параметры их порового пространства

Обозначение стекла	Состав по анализу мас. %						Параметры порового пространства					
	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Пористость W,		Кажущаяся плотность ρ _{каж} , г/см ³	Удельная поверхность пор S _{уд} , м ² /г	Средний диаметр пор D, нм	
							см ³ /г	см ³ / см ³			эксп	расчет
МИП- (NaKBSi/3)	0,13	0,19	7,01	92,67	-	-	0,39	0,46	1,23	129,14	7	10
МИП- (NaKBSi/6)	0,19	-	3,06	96,75	-	-	0,16	0,26	1,690	167	4	3,4
МИП- (NaFeBSi/2)	0,73	-	4,97	91,65	2,25	0,4	0,24	0,34	1,710	88	5,0	5,5
МАП- (NaFeBSi/2)	0,89	-	5,28	80,89	10,3	2,64	0,59	0,56	1,036	61,15	5,5 и 50-60	28

Примечание: прочерк означает отсутствие компонента в исходномДФС (см. таблицы 2.1 и 2.2); при синтезе композитов пористые стекла МИП-(NaKBSi/3), МИП-(NaKBSi/6), МИП-(NaFeBSi/2) заполняли раствором KNO₃, стекло МАП-(NaFeBSi/2) – расплавом NaNO₂; химический анализ каждого пористого стекла проводили как минимум на трех параллельных образцах (погрешность методов исследования составов указана в разделе 2.2.2.1).

2.1.3 Наноконпозиционные материалы

Конечным этапом синтеза в работе был этап создания НКМ, которые получали путем внедрения сегнетоэлектриков KNO_3 или $NaNO_2$ из раствора или расплава соответственно в матрицы из ПС (см. таблицу 2.3).

Методика получения НКМ описана в разделе 2.2.1.3. Составы синтезированных НКМ приведены в таблице 2.4. Результаты исследования НКМ приведены в Главе 3.

Таблица 2.4 – Составы синтезированных композиционных материалов, содержащих KNO_3

Обозначение композиционного материала	Состав по анализу, мас. %				
	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O _{3(вал)}
НКМ-(МИП-NaKBSi/3)	0,08	5,34	6,59	87,99	-
НКМ-(МИП-NaKBSi/6)	0,19	2,28	3,12	94,41	-
НКМ-(МИП-NaFeBSi/2)	0,57	3,50	4,54	89,66	1,73

Примечание: прочерк означает отсутствие компонента в исходномДФС (см. таблицу 2.1); химический анализ каждого наноконпозита проводили как минимум на трех параллельных образцах; погрешность методов исследования составов указана в разделе 2.2.2.1.

2.2 Методы

2.2.1 Методы синтеза

2.2.1.1 Синтез двухфазных стекол

Процесс синтеза ДФС выбранных нами систем включал два основных этапа:

- 1) варка NaBSi стекол с добавлением дополнительных компонентов в шихту (KNO_3 или Fe_2O_3);
- 2) термическая обработка стекол для формирования в них двухфазной структуры.

Для получения натриевоборосиликатных стекол с добавками оксида калия (NaKBSi стекло) с заданным составом исходными веществами для составления шихты являются: молотое кварцевое стекло SiO_2 , натрий углекислый Na_2CO_3 , калий азотнокислый KNO_3 , борная кислота H_3BO_3 . Для получения натриевоборосиликатных стекол с добавкой оксида железа (NaFeBSi стекло) вместо калия азотнокислого в шихту добавляли окись железа Fe_2O_3 .

Расчет шихты проводили по стандартным уравнениям [189] на 180 граммов стекла. Шихту перемешивали вручную в фарфоровой ступке. Стекла варили в силитовой печи в платиновом тигле. Засыпку шихты в тигель осуществляли поэтапно, добавляя по несколько граммов в течение 2 – 2,5 ч, начиная от температуры в печи около 1200 °С и постепенно поднимая ее выше до конечной температуры варки.

NaKBSi стекла варили при температуре 1500 °С в течение 2 ч от момента окончания засыпки. В процессе варки стекла несколько раз перемешивали вручную платиновой мешалкой. Общее время варки составляло 8 часов.

NaFeBSi стекла варили при температуре 1500 – 1540 °С в течение 5 – 8 ч от момента окончания засыпки. В процессе варки стекла несколько раз перемешивали механической платиновой мешалкой, которую устанавливали в тигель прямо в печи (последний этап перемешивания составлял 3 часа). Общее время варки составляло 29 ч.

Расплав сваренного стекла отливали в подогретую металлическую форму и отжигали в муфельной печи при температуре 600 °С менее 10 мин. Отожженное стекло остывало вместе с муфелем до комнатной температуры со скоростью ~ 3 град/мин. В отличие от остальных, стекла, обозначенные как NaKBSi/3 и NaKBSi/6 (см. таблицу 2.1.) были сварены в промышленных условиях на ЛЕНЗОСе в кварцевых горшках емкостью 200 л с механическим перемешиванием по технологии варки оптических стекол при температуре 1500 °С и 1480 °С соответственно. Составы полученных стекол приведены в таблицах 2.1 и 2.2 для NaKBSi и NaFeBSi стекол соответственно.

Для получения двухфазных NaKBSi стекол проводили разную по времени тепловую обработку отожженных стекол в лабораторной электропечи при температуре $T = 550$ °С: стекла серии I (60 мол% SiO₂) выдерживали в течение 24 ч (далее 550/24); стекла серии II (70 мол% SiO₂) – в течение 144 ч (далее 550/144).

Для получения двухфазных NaFeBSi стекол отожженные стекла подвергали изотермическим выдержкам в лабораторной электропечи по разным режимам: при 550 °С в течение 130 ч (далее 550/130); при 650 °С в течение 10 ч (далее 650/10); либо при 700 °С в течение 2 ч (далее 700/2).

Для получения образцов ДФС необходимых для дальнейших исследований формы и размеров проводили их механическую резку, шлифовку и полировку.

2.2.1.2 Синтез пористых стекол

Для получения ПС типа МИП проводили выщелачивание ДФС в водных 3М растворах минеральных кислот при кипячении. Использовали растворы либо HNO_3 при выщелачивании NaKBSi стекол, либо HCl - в случае NaFeBSi стекол.

Для выщелачивания образцы ДФС в форме полированных пластин подвешивали на платиновой проволоке так, чтобы они не касались друг друга. Плоскодонную колбу либо стакан, с раствором кислоты нагревали до кипения на электрической плитке и опускали в нее проволоку с образцами. Образцы размером 20 x 15 (или 10) x 2 мм для системы NaKBSi , либо 10 x 10 x 0,5 (или 2) мм для системы NaFeBSi , располагали таким образом, чтобы обеспечить пространство для подвода раствора кислоты и отвода продуктов разрушения стекла. Выщелачивание проводили в условиях термостатирования с обратным холодильником без принудительного перемешивания в течение 5 ч для образцов системы NaKBSi , либо 6 ч для образцов системы NaFeBSi . Выщелоченные в кислоте образцы промывали 3 - 5 сут. в дистиллированной воде при комнатной температуре без перемешивания с ежедневной сменой промывной воды. Полученные ПС сушили 1 сут. на воздухе и затем в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1 ч.

В результате были получены ПС типа МИП, составы и параметры порового пространства которых представлены в таблице 2.3.

Для получения ПС типа МАП с бóльшим размером пор благодаря извлечению вторичного кремнезема (см. раздел 1.2.1.), проводили дополнительное химическое травление ПС типа МИП на основе NaFeBSi ДФС в водном 0,5 М растворе KOH при комнатной температуре в специальном агрегате, разработанном при участии сотрудников ЛФХС ИХС РАН [190] следующим образом.

Образцы в форме пластин размером 10 x 10 x 0,5 мм закрепляли по одному в специальных фторопластовых держателях так, чтобы обеспечить пространство

для подхода раствора щелочи и отвода продуктов стекла. Затем конструкцию опускали в 0,5 М КОН и проводили химическое травление образцов при комнатной температуре с автоматическим перемешиванием со скоростью 2 об./мин. в течение разного времени (от 1 до 6 ч). Затем образцы отмывали от щелочи в течение 4 ч в дистиллированной воде при комнатной температуре и сушили 1 сут. на воздухе и затем в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1 ч. В результате были получены ПС типа МАП, состав и параметры порового пространства которых представлены в таблице 2.3.

2.2.1.3 Синтез композиционных материалов

НКМ были получены путем введения сегнетоэлектриков (KNO_3 либо NaNO_2) в поровое пространство матриц из синтезированных ПС (см. таблицу 2.3).

Пропитку пластин диэлектрических и ферромагнитных ПС нитратом калия осуществляли в несколько стадий в водном растворе, первоначально насыщенном KNO_3 при 20 °С, а затем подогретом, в соответствии с процедурой, изложенной в патенте [188]. Полученные композиты сушили на воздухе, а затем в воздушном сушильном шкафу при 120 °С. Пропитку пластин ПС нитритом натрия осуществляли в расплаве NaNO_2 в соответствии с процедурой, использованной в [191], в воздушной атмосфере при 300 °С в течение 12 ч. В результате были получены НКМ, составы которых представлены в таблице 2.4.

Перед последующими исследованиями поверхность композитов очищали от возможных осадков солей путем смывания с поверхности в воде (KNO_3), либо механическим способом (NaNO_2).

2.2.2 Методы исследования

В разделе описаны методы исследования состава, структуры и свойств синтезированных двухфазных и пористых стекол, а также композиционных материалов на их основе.

2.2.2.1. Исследование химического состава

В первую очередь после проведения синтеза ДФС, ПС и НКМ определяли их химические составы (проводили не менее трех анализов для каждого из синтезированных материалов) в аналитической группе Лаборатории физической химии стекла ИХС РАН по стандартным методикам аналитической химии. Количество Na_2O и K_2O в стекле определяли пламеннофотометрическим методом [192]. Количество B_2O_3 в стекле определяли методом титрования в виде борноманнитовой кислоты [193]. Количество SiO_2 в стекле определяли спектрофотометрическим методом в виде кремнемолибденового комплекса [194]. Количество Fe_2O_3 в стекле определяли спектрофотометрическим методом с использованием комплекса сульфосалициловой кислоты [195, 196].

Погрешность метода определения компонентов в материалах не превышала: ± 2 отн. % (Na_2O , K_2O , B_2O_3), ± 10 отн. % (SiO_2), ± 3 отн. % (Fe_2O_3). Для оценки погрешности определения компонентов в материалах стандартным способом (через дисперсию) [197] рассчитывали среднее квадратичное отклонение (СКО) полученных значений. СКО и относительная погрешность определения для каждого компонента каждого состава двухфазных NaFeBSi стекол приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. – Среднее квадратичное отклонение и относительная погрешность определения компонентов двухфазных NaFeBSi стекол

Компоненты двухфазного стекала	NaFeBSi/1		NaFeBSi/2		NaFeBSi/3		NaFeBSi/4		NaFeBSi/5	
	СКО	Δ , %	СКО	Δ , %	СКО	Δ , %	СКО	Δ , %	СКО	Δ , %
Na ₂ O	0,19	3,75	0,21	4,47	0,09	1,97	0,35	4,99	0,14	2,16
B ₂ O ₃	0,29	1,46	0,33	2,34	0,09	0,49	0,22	1,06	0,38	2,92
SiO ₂	0,20	0,33	0,27	0,38	0,16	0,24	0,20	0,31	0,40	0,56
Fe ₂ O ₃	0,24	2,88	0,83	12,91	0,09	1,81	0,05	0,80	0,03	0,46
FeO	0,15	2,57	1,22	28,68	0,11	4,13	0,23	6,35	0,17	5,38

Помимо этого, во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург) был выполнен элементный анализ двухфазного и пористого стекол, а также синтезированного на их основе композиционного материала (на примере NaFeBSi стекол) методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) в соответствии с процедурой, использованной в [128]. Были измерены линейные профили концентрации каждого элемента вдоль произвольно выбираемых линий сканирования, наложенных на первичные изображения, на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энерго-дисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments), Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (излучение Mn K α). Ускоряющее напряжение составляло 20 kV, рабочее расстояние – 35 мм, величина тока зонда (на цилиндре Фарадея) – 0.5 nA, алгоритм коррекции матричных эффектов – XPP (программный пакет INCA Energy), время накопления спектров – 70 с. Диаметр пучка зонда, ориентировочно – 250 – 300 нм. В качестве дополнительных эталонов использовались аттестованные синтетические и природные материалы. Линии сканирования велись от края образца вглубь с равным шагом. Результаты представлены в Главе 3.

2.2.2.2 Исследование структуры

Исследования структуры стекол нижеперечисленными методами выполнено в ИХС РАН в лаборатории физической химии стекла, а также в лаборатории структурной химии оксидов (ПЭМ), в лаборатории исследования наноструктур и лаборатории строения и свойств стекла (РФА).

Просвечивающая электронная микроскопия

Анализ структуры ДФС, ПС и НКМ с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [198] проводили в соответствии с процедурой, подробно изложенной в [13], стандартным методом угольных реплик со свежего скола в плоскости, перпендикулярной или параллельной поверхности больших граней образца. Для проявления структуры ДФС поверхность скола дополнительно протравливали 5–7 сек. в 2% растворе HF. В случае ПС и НКМ рельеф поверхности проявлялся достаточно четко и дополнительного травления не требовалось. Затем на рельеф напыляли слой углерода около 100 нм для получения реплики. Реплику отделяли от скола в горячей воде. Морфологические исследования в режиме «на просвет» были проведены на приборе ЭМ-125 (ОАО SELMI, Украина) при ускоряющем напряжении 75 кВ (разрешающая способность ~ 10 нм). Исследования выполнены И. А. Дроздовой. Результаты исследования представлены в Главе 3.

Сканирующая электронная микроскопия

Исследования структуры стекол методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были выполнены на приборе Zeiss Merlin в Междисциплинарном Ресурсном Центре по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ. Проводили сканирование поверхности образцов сфокусированным электронным пучком (до 95 нм и 10 кэВ) с одновременной регистрацией возбужденного этим пучком низкоэнергетических вторичных электронов. Результаты представлены в Главе 3.

Рентгенофазовый анализ

Для обнаружения и идентификации кристаллических фаз в синтезированных материалах (ДФС, ПС и НКМ) применяли метод рентгенофазового анализа (РФА).

Для исследования использовали образцы в виде плоскопараллельных пластин, а также в виде порошков, предварительно растертых вручную в агатовой ступке. Рентгено-дифракционные исследования были выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance “Bruker” (CuK α -излучение, рабочее напряжение 40 кВ, ток 40 мА) А. Е. Лапшиным и М. Ю. Арсентьевым, а также на установке Дрон-2.0 (CuK α -излучение) И. Г. Поляковой. Фазовый анализ проведен с использованием международных баз данных ICDD-2006 и PCPDFwin.

Средний размер кристаллитов и соотношение фаз вычисляли по методу Ритвелда (программный комплекс TOPAS), а также рассчитывали по известному уравнению Шеррера.

Результаты представлены в Главе 3.

Методы исследования структуры порового пространства пористых стекол

При исследовании структуры порового пространства ПС нами были определены пористость, кажущаяся плотность, средний диаметр, и удельная поверхность пор. Результаты представлены в таблице 2.3.

Определение пористости пористых стекол

Определение общей пористости (W , см³/г) ПС проводили методом гидростатического взвешивания в воде при 20 °С [199]. Данные для расчета получали сразу же после кислотного выщелачивания ДФС и промывки образцов в воде ($P_{\text{вл}}$) с последующей их сушкой в воздушном термостате при 120 °С ($P_{\text{сух}}$). Значение W рассчитывали по уравнению:

$$W = [(P_{\text{вл}} - P_{\text{сух}}) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}] / P_{\text{сух}} \quad (\text{см}^3/\text{г}) \quad (2.1)$$

где $P_{\text{вл}}$ – масса влагонасыщенного ПС, $P_{\text{сух}}$ – масса сухого ПС, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды при комнатной температуре.

Для перехода к абсолютным значениям пористости (W' , $\text{см}^3/\text{см}^3$) производили расчет по уравнению:

$$W' = (W) / (W + 1 / \rho_s) \quad (\text{см}^3/\text{см}^3), \quad (2.2)$$

где ρ_{Si} – плотность аморфного кремнезема ($2,18 \text{ см}^3/\text{г}$).

Определение кажущейся плотности пористых стекол

Кажущуюся плотность ($\rho_{каж}$) ПС определяли весовым методом. Данные для расчета получали сразу после сушки ПС в воздушном термостате при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Значения $\rho_{каж}$ рассчитывали по уравнению:

$$\rho_{каж} = P_{сух} / V \quad (\text{г}/\text{см}^3) \quad (2.3),$$

где $P_{сух}$ – вес сухого ПС, V – объем ПС, рассчитанный из геометрических параметров образца.

Определение удельной поверхности пористых стекол

Определение удельной поверхности ($S_{уд}$) ПС осуществляли методом тепловой десорбции азота при 77 К на приборе «Анализатор текстурных характеристик Сорбтометр-М» (ЗАО «КАТАКОН», Россия).

Для проведения анализа навеску образца ПС с известной массой предварительно подвергали термотренингу при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. После этого пробирку с образцом переносили в измерительную камеру, охлаждаемую жидким азотом. Расчет величины $S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) осуществлялся по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) [200] автоматически по специальной программе, предусмотренной в приборе.

Определение среднего диаметра пор пористых стекол

Значения среднего диаметра (D) пор ПС были получены нами двумя способами:

- 1) экспериментальное определение значений $D_{\text{эксп}}$ при помощи «Анализатора текстурных характеристик Сорбтомер-М» автоматически в соответствии со специальной программой в приборе по зависимости объема пор от их размеров, графическое дифференцирование которой дает кривую распределения пор по размерам с максимумом, отвечающим наиболее вероятному значению диаметра пор в исследуемом образце;
- 2) расчет значений $D_{\text{расч}}$ по уравнению (2.4) [201]:

$$D_{\text{расч}} = (4/ S_{\text{уд}})(1/ \rho_{\text{каж}} - 1/\rho_s) \quad (\text{нм}), \quad (2.4)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность пор, $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность пористого стекла, ρ_s – плотность аморфного кремнезема (2.18 г/см³ [202]).

2.2.2.3 Исследование свойств

2.2.2.3.1 Плотность

Плотность (ρ) ДФС определяли методом гидростатического взвешивания образца [189], подвешенного на платиновой проволоке, в воде при 20 °С. При этом использовали не менее трех параллельных образцов, а каждый образец взвешивали не менее пяти раз.

Расчет проводили по уравнению:

$$\rho = P_{\text{возд}} * \rho_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{возд}} - P_{\text{вод ср}} + P_{\text{пров ср}}) \quad (\text{г/см}^3), \quad (2.5)$$

где $P_{\text{возд}}$ – масса образца ДФС на воздухе (г), $P_{\text{вод ср}}$ – масса образца ДФС в воде (г), $P_{\text{пров ср}}$ – масса платиновой проволоки в воде (г), $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды при комнатной температуре.

Погрешность определения плотности двухфазных стекол не превышала абсолютную погрешность метода. Абсолютная погрешность метода гидростатического взвешивания определяется точностью взвешивания на аналитических весах АДВ-200 ($\pm 0,002$ г), а также точностью измерения геометрических размеров образца при помощи штангенциркуля с цифровой индикацией ($\pm 0,004$ мм).

Результаты определения плотности представлены в таблицах 2.1 и 2.2 для двухфазных NaKBSi и NaFeBSi стекол соответственно и обсуждаются в Главе 3.

2.2.2.3.2 Химическая устойчивость

Химическую устойчивость двухфазных стекол изучали в процессе выщелачивания образцов в форме пластин в водных растворах кислот. Процедура выщелачивания стекол описана в разделе 2.2.1.2.

В процессе выщелачивания образцов двухфазных NaKBSi стекол экспериментально определяли толщину пористого слоя (h_p) методом оптической микроскопии. Двухфазные NaFeBSi стекла непрозрачны в видимом спектральном диапазоне, поэтому для определения толщины слоя, проработанного в образце при его контакте с кислотой, изучали кинетику извлечения компонентов стекла в выщелачивающий раствор путем периодического отбора проб раствора и его химического анализа на содержание извлеченных компонентов по стандартным методикам (см. раздел 2.2.2.1 и [203, 204]). Значение толщины проработанного слоя (h_p) рассчитывали по уравнению [13]:

$$h_p = \frac{Q_{\text{эксн}} / S_0 \cdot 100 \cdot m}{\rho \cdot a_{\text{см}} \cdot 2} \quad (\text{см}), \quad (2.6)$$

где $Q_{\text{эксп}}/S_0$ – количество молей ($Q_{\text{эксп}}$) компонента стекла (в форме оксида) в объеме раствора в определенный момент времени, отнесенное к площади общей поверхности пластины S_0 ; $a_{\text{ст}}$ – количество оксида компонента в стекле (мас. %), m – молекулярный вес оксида, ρ – плотность стекла.

Для определения полноты извлечения компонентов из стекла в результате сквозного выщелачивания образцов значения $Q_{\text{эксп}}$ сравнивали с величинами $Q_{\text{т.в.}}$, рассчитанными по уравнению [205]:

$$Q_{\text{т.в.}} = V_{\text{пр}} \cdot C_0 \quad (\text{моль}), \quad (2.7)$$

где $Q_{\text{т.в.}}$ – теоретически возможное количество молей компонента, которое может быть извлечено из стекла за определенное время t (ч); $V_{\text{пр}}$ – объем (см^3) образца, проработанный кислотой за время t ; C_0 – объемная концентрация (моль/ см^3) компонента. Значения $V_{\text{пр}}$ рассчитывали, исходя из начального объема образца V_0 и величины $h_{\text{э}}$.

Результаты определения содержания компонентов стекла в выщелачивающем растворе $Q_{\text{эксп}}/S_0$ для NaKBSi и NaFeBSi стекол представлены в **таблицах 3.2 и 3.6** соответственно в сопоставлении со значениями расчетов теоретически возможного выхода компонентов $Q_{\text{т.в.}}/S_0$.

Определение объемной концентрации компонентов двухфазных стекол

Для определения величин C_0 компонентов ДФС использовали данные по плотности (таблицы 2.1 и 2.2) и по составам стекол (таблицы 2.1 и 2.6). Следует отметить, что в таблице 2.6 приведены составы NaBFeSi стекол, рассчитанные с учетом общего содержания железа, в отличие от данных таблицы 2.2, где приведено содержание железа II и железа III в форме оксидов (Fe_2O_3 и FeO соответственно). Пересчет обусловлен тем, что при анализе железа в растворе обычно определяют именно общее (валовое) его содержание в форме оксида

железа III ($\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{вал}}$) в отличие от аналитического определения содержания железа в стекле.

Таблица 2.6 – Составы двухфазных NaFeBSi стекол по анализу, в пересчете на суммарное (валовое) содержание оксида железа.

ОбозначениеДФС	СоставыДФС по анализу, мас. %			
	Na_2O	B_2O_3	SiO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{вал}}$
NaFeBSi/1	4,39	19,24	51,45	25,86
NaFeBSi/2	4,32	14,27	61,54	19,87
NaFeBSi/3	4,27	19,24	61,53	14,96
NaFeBSi/4	6,22	20,67	54,42	18,69
NaFeBSi/5	5,98	13,23	62,36	18,43

Расчет производили для каждого компонента отдельно по уравнению:

$$C_0 = M_k / (mV_{100}) \quad (\text{моль/см}^3), \quad (2.8)$$

где M_k – количество компонента стекла в 100 граммах стекла (г); m – молекулярный вес компонента стекла (г); V_{100} - объем, занимаемый 100 граммами стекла (см^3) (рассчитан с учетом плотности стекла [13]).

Результаты определения C_0 приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Объемная концентрация компонентов
двухфазных NaKBSi и NaFeBSi стекол

Обозначение двухфазных стекол	Объемная концентрация C_0 , моль/см ³				
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O _{3вал.}
NaKBSi/1	0,0024	0,0113	0,0203	-	-
NaKBSi/2	0,0019	0,0106	0,0206	0,0009	-
NaKBSi/3	0,0013	0,0110	0,0202	0,0013	-
NaKBSi/4	0,0008	0,0104	0,0195	0,0023	-
NaKBSi/5	-	0,0108	0,0198	0,0024	-
NaKBSi/6	0,0022	0,0069	0,0274	-	-
NaKBSi/7	0,0020	0,0079	0,0246	0,0007	-
NaKBSi/8	0,0015	0,0077	0,0241	0,0015	-
NaKBSi/9	0,0008	0,0076	0,0239	0,0023	-
NaKBSi/10	-	0,0077	0,0238	0,0028	-
NaFeBSi/1	0,0018	0,0070	0,0218	-	0,0041
NaFeBSi/2	0,0017	0,0051	0,0256	-	0,0031
NaFeBSi/3	0,0016	0,0066	0,0246	-	0,0023
NaFeBSi/4	0,0024	0,0072	0,0221	-	0,0029
NaFeBSi/5	0,0024	0,0047	0,0255	-	0,0028

Примечание: прочерк в ячейке означает что данный компонент не вводили в шихту при варке стекла

Регистрация толщины пористого слоя в пластинах двухфазного стекле в процессе выщелачивания

Для контроля выхода компонентов НФ двухфазных NaKBSi стекол в раствор и определения оптимальной длительности этого процесса для получения ПС со сквозной пористостью, в динамике следили за ростом толщины проработанного слоя стекла (h_3). Величину h_3 определяли при помощи

поляризационного микроскопа МИН-8 («ЛОМО», СССР) при помощи окулярмикрометра с ценой деления 0,016 мм Относительная погрешность метода определения h_3 не превышала 10 %.

В ходе выщелачивания (методику см. разделе 2.2.1.2) с периодичностью не менее 1 ч (в течение первого часа каждые 15 мин) производили измерение h_3 образца на воздухе. О сквозной проработке двухфазного стекла (то есть, о получении ПС) судили по смыканию выщелачиваемых слоев образца.

С целью оценки влияния состава стекла на кинетику формирования пористого слоя в тех образцах, которые через 5 ч контакта с раствором кислоты либо практически не выщелочились, либо, наоборот, выщелочились нацело уже намного раньше, была проведена процедура кубической экстраполяции графиков h_3 от времени при помощи программы Origin (Cubic B-spline).

Результаты исследования химической устойчивости ДФС представлены в Главе 3.

2.2.2.3.3 Спектрально-оптические свойства

Исследование пропускания света в средней ИК-области спектра

Исследование пропускания (τ) ДФС и ПС в средней ИК–области света (4000 – 400 см^{-1}) проводили по технике прессования образцов в форме таблеток с КВг [206, 207] на спектрофотометре «SPECORD M-80» (Carl Zeiss Jena, Германия) с дополнительным оборудованием (пресс, вакуумный насос).

Пробоподготовка включала несколько этапов:

1) исследуемый материал дробили, смешивали с КВг в пропорции 1 : 200 и тщательно растирали вручную в агатовой ступке.

2) получившуюся смесь просушивали в лабораторной электропечи SNOL 58/350 в воздушной атмосфере при 150 °С в течение 1,5 ч.

3) высушенную смесь прессовали в таблетки диаметром 3 мм в прессе в течение 0,5 ч, одновременно откачивая воздух вакуумным насосом.

Запрессованные таблетки вместе с пресс-матрицей устанавливали в прибор и снимали спектр τ при комнатной температуре на воздухе. Использованный ИК-спектрофотометр «SPECORD M-80» работает по принципу двулучевого измерения с электрическим определением точки нуля и чередующимся прерыванием лучей. Основные характеристики прибора: источник излучения Ni-Cr излучатель, приемник излучения вакуумный термоэлемент, диапазон измерений 4000-200 см^{-1} , скорость сканирования 30 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$, ширина щели источника 5,2 x 11 мм, чувствительная область приемника 0,5 x 2 мм. Данные считывали с прибора на подключенный к нему ПК. Отснятые спектры были обработаны (учет спектра атмосферы и спектра KBr) в Excel, сглаживание графиков проведено в программе Origin Lab 8.6 32Bit методом FFT Filter.

Результаты представлены в Главе 3.

Исследование пропускания света в видимой области спектра

Исследование τ в видимой области образцов ДВС и ПС в форме плоско-параллельных полированных пластин толщиной 0,5 мм проводили на UV / VIS спектрофотометре СФ-2000 с автоматической записью спектров в диапазоне длин волн $\lambda = 190\text{--}1100$ нм с шагом съемки 0,115 нм (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для 190–390 нм $\pm 0,4$ нм, для 390–1100 нм – $\pm 0,8$ нм). Источником излучения служили: дейтериевая лампа (190–390 нм); галогенная лампа (390–1100 нм). Обработку отснятых спектров осуществляли в программе Origin Lab 8.6 32Bit. Измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты представлены в Главе 3.

2.2.2.3.4 Электрические свойства

Удельное объемное электрическое сопротивление ($r_{уд}$) ДВС, ПС и НКМ исследовали при постоянном токе на образцах разной геометрии (пластины, диски), но толщиной не менее 2 мм, с использованием графитовых электродов. Измерения проводили с помощью прибора тераомметр Е6-13А при нагревании образцов в электрической печи со скоростью нагревания от 2 до 5 К/мин без выдержек и последующем охлаждении с печью в диапазоне $\sim (300 \div 700)$ К для ДФС и ПС; $\sim (300 \div 500)$ К для НКМ.

Для предотвращения поляризации в процессе измерения меняли полярность электродов. Измерения проводили в соответствии с методикой [39].

На основании полученных данных производили расчет электропроводности (σ), суть обратной величины значению $r_{уд}$.

Энергия активации электропроводности (E_a) двухфазных стекол обеих исследованных систем рассчитывали из данных по электропроводности. Связь между электропроводностью и энергией активации электропроводности дает уравнение [39]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(- E_a/RT) \quad (2.9),$$

где T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Здесь необходимо отметить, что при определении значений $r_{уд}$ в качестве длины транспортного пути в измеряемых образцах (ДФС, ПС и НКМ) и проводящей поверхности принимали соответственно толщину и площадь поверхности большой грани образцов. Однако, известно, что из двух сосуществующих фаз ДФС проводящей преимущественно является НФ, доля поверхности которой на общей поверхности образца пропорциональна ее относительному объему, который, в свою очередь, соответствует общему объему, занимаемому ликвационными каналами НФ в ДФС [13]. При этом реальная длина транспортного пути может быть больше толщины образца в силу извилистости

пор [13, 131]. По понятным причинам эти рассуждения распространяются и на получаемые на основе ДФС пористые стекла и композиционные материалы. Поэтому при обработке результатов измерения электрического сопротивления необходимо учитывать указанные факторы, что было сделано, например, в [208]). Однако в отличие от NaBSi стекол, исследованных в [208], получить сведения об относительных объемах сосуществующих фаз в четырехкомпонентных NaKBSi и NaFeBSi двухфазных стеклах не представляется возможным из-за отсутствия диаграмм состояния данных систем (см. разделы 1.1.3 и 1.1.4), а извилистость пор в ПС на основе этих ДФС вообще еще никем не исследовалась. С учетом сказанного, полученные нами значения $\gamma_{уд}$ в определенной степени являются эффективными.

Исследование диэлектрической проницаемости (ϵ) пористых NaFeBSi стекол и нанокomпозиционных материалов на их основе были проведены в Институте физики Вроцлавского технологического университета с помощью анализатора полного сопротивления Novocontrol Alpha на частотах 1 Гц - 1 МГц для ПС и 1 Гц - 10 МГц для НКМ на образцах в виде плоскопараллельных пластинок 10 x 10 x 0,5 мм; в качестве электродов использовали серебряную фольгу. Измерения выполняли со скоростью 1 или 2 К/мин в температурном интервале 110 К – 360 К или 120 К – 480 К для ПС и НКМ соответственно. Перед проведением каждого эксперимента образцы сушили при 390 К в течение 2 часов для удаления адсорбированной воды.

Результаты представлены в Главе 3.

2.2.2.3.5 Магнитные свойства

Для изучения магнитных свойств (полной намагниченности M) пористых NaFeBSi стекол и нанокomпозиционных материалов на их основе использовали

Quantum Design Magnetic Properties Measurement System (SQUID магнетометр), оснащенный сверхпроводящим магнитом 7 Тл.

Измерения выполняли в Институте физики Вроцлавского технологического университета в зависимости от температуры (Т) в интервале от 5 К до 360 К в магнитном поле напряженностью $H = 2$ кЭ и в зависимости от напряженности магнитного поля при нескольких постоянных значениях температуры в указанном температурном интервале. Результаты были получены в ходе измерения по двум режимам, а именно, при нагревании образца, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле до температуры 5 К; либо охлаждение образца проводили во внешнем (измерительном) постоянном магнитном поле. Образцы размером $\sim (5,1 \times 3,5 \times 0,48)$ мм³ были исследованы в поле, ориентированном параллельно основной поверхности.

Результаты представлены в Главе 3.

Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В данной главе представлены и обсуждаются результаты собственного исследования синтезированных в работе объектов: двухфазных стекол, пористых стекол и наноструктурированных композиционных материалов на основе стекол двух оксидных систем: натриевоборосиликатной с добавкой калия (NaKBSi) и натриевоборосиликатной с добавкой оксидов железа (NaFeBSi).

3.1 Стекла и композиционные материалы на основе системы



3.1.1 Двухфазные натриевокалиевоборосиликатные стекла

В диссертационной работе методом варки из шихты с последующей тепловой обработкой были синтезированы двухфазные NaKBSi стекла. Подробно процедура синтеза описана в разделе 2.2.1.1. Всего было синтезировано 10 составов ДФС двух серий – по двум разрезам содержания кремнезема (60 мол. % - серия I и 70 мол. % - серия II) – с поэтапным замещением оксида натрия оксидом калия от 0 до 8 мол. % через 2 мол. % по синтезу. Составы полученных ДФС по синтезу и анализу представлены в таблице 2.1.

Были исследованы ликвационная структура (методом ПЭМ) и свойства (спектрально-оптические, электрические, химическая устойчивость, плотность) двухфазных NaKBSi стекол в зависимости от их состава. Описание методов исследований синтезированных ДФС приведено в Главе 2.

3.1.1.1 Структура двухфазных $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ стекол

Результаты исследования стекол, представленные в данном разделе, были частично опубликованы в [209]. Исследования проводили с помощью ПЭМ (см. раздел 2.2.2.2).

Результаты электронномикроскопического исследования ликвационной структуры двухфазных NaKBSi стекол (рисунок 3.1) показывают, что в результате проведения тепловой обработки во всех стеклах сформировалась ликвационная структура одного из трех типов: капельно-матричная структура с диаметром капель 15-30 нм (стекла NaKBSi/5; NaKBSi/9), микроликвационная структура капельно-канальной формы с диаметром каналов 8-10 нм (стекла NaKBSi/4; NaKBSi/8; NaKBSi/10), двухкаркасная структура со взаимопроникающими фазами с диаметром ликвационных каналов 10-30 нм (остальные стекла). Видно, что при выбранных режимах тепловой обработки увеличение относительной доли K_2O в стекле приводит к переходу от двухкаркасной структуры к капельно-матричной и микроликвационной, что может быть связано с сужением области метастабильной несмешиваемости при переходе от NaBSi системы к KBSi системе [10] в силу увеличения энергии активации вязкого течения, которая определяется переключением кислородных связей щелочного катиона со стеклообразователем и увеличивается при увеличении ионного радиуса катиона. На основании литературных данных можно предположить, что при этом происходит перераспределение щелочных ионов и бора между сосуществующими тугоплавкой КФ и легкоплавкой НФ в синтезированных ДФС. Косвенно это заключение подтверждают концентрационные зависимости характеристических температур исследованных ДФС, построенные нами по данным [210] (рисунок 3.2). А именно, наблюдается тенденция уменьшения температуры стеклования (T_g) при увеличении температуры начала деформации ($T_{н.д.}$). Нельзя исключать, что одна из причин уменьшения T_g и увеличения $T_{н.д.}$ двухфазных ЩБС стекол может быть связана с переходом щелочных боратов из

КФ в НФ в процессе фазового разделения, что оказывает влияние на вязкость этих фаз, от которой зависят указанные характеристические температуры [29, 211, 212].

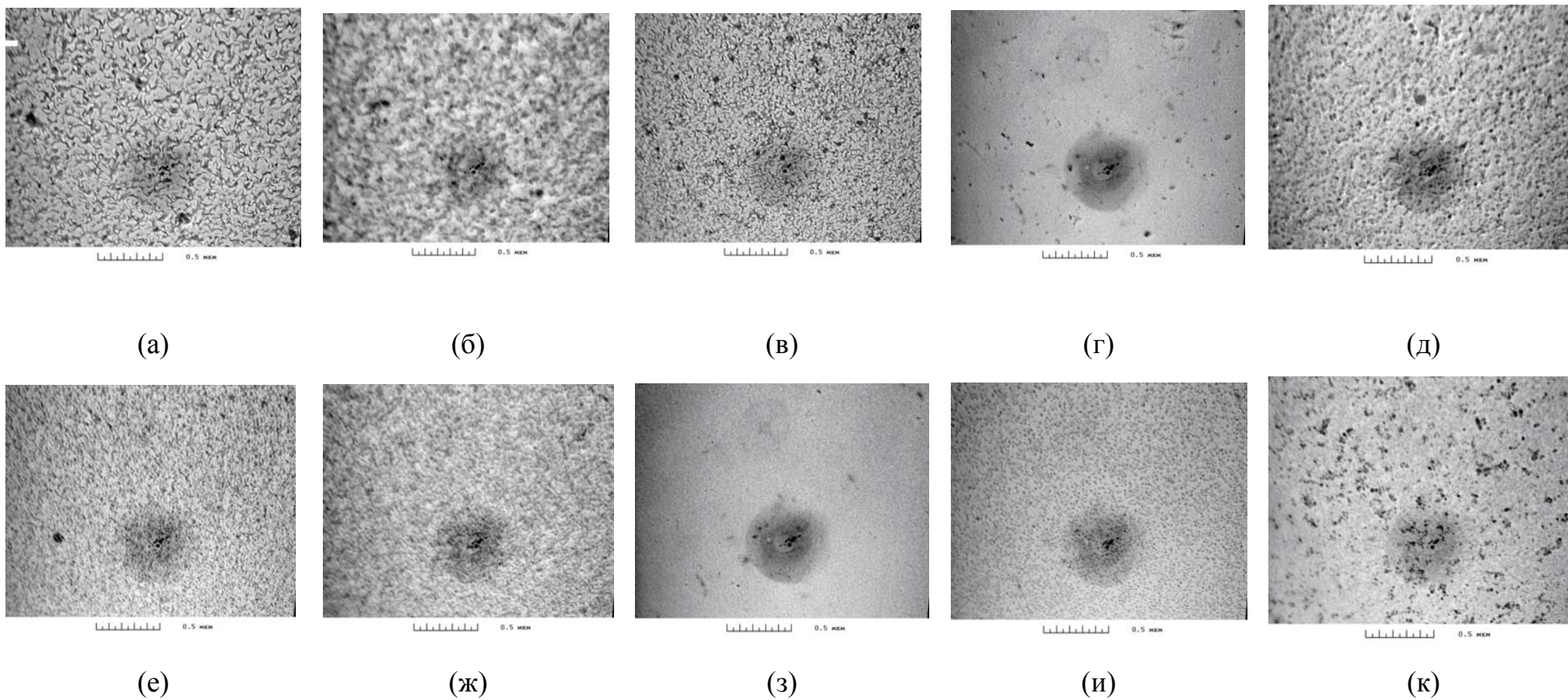


Рисунок 3.1 – Электронномикроскопические фотографии двухфазных NaKBSi стекол: (а) NaKBSi/1; (б) NaKBSi/2; (в) NaKBSi/3; (г) NaKBSi/4; (д) NaKBSi/5; (е) NaKBSi/6; (ж) NaKBSi/7; (з) NaKBSi/8; (и) NaKBSi/9; (к) NaKBSi/10.

По данным [209].

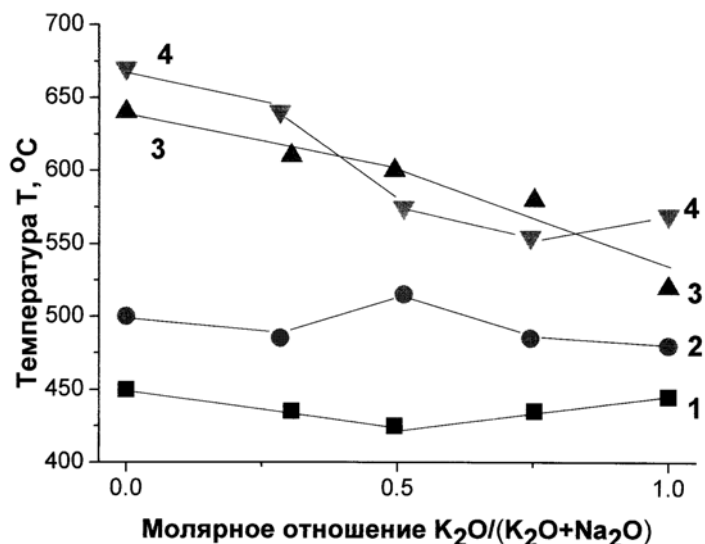


Рисунок 3.2 – Зависимости характеристических температур изученных ДФС системы NaKBSi в интервале стеклования: 1, 2) - температура стеклования T_g , 3, 4) - температура начала деформации $T_{н.д.}$. Содержание SiO_2 (по синтезу, мол. %): 1, 3) 60 (серия I); 2, 4) 70 (серия II).

Построено автором по данным [210].

3.1.1.2 Свойства двухфазных $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ стекол

3.1.1.2.1 Плотность

Результаты исследований, представленные в данном разделе, были опубликованы в [213]. Определение плотности стекол проводили методом гидростатического взвешивания в воде (см. разделе 2.2.2.3.1).

Влияние содержания щелочных оксидов в двухфазных NaKBSi стеклах на их плотность демонстрирует рисунок 3.3. (данные приведены в таблице 2.1).

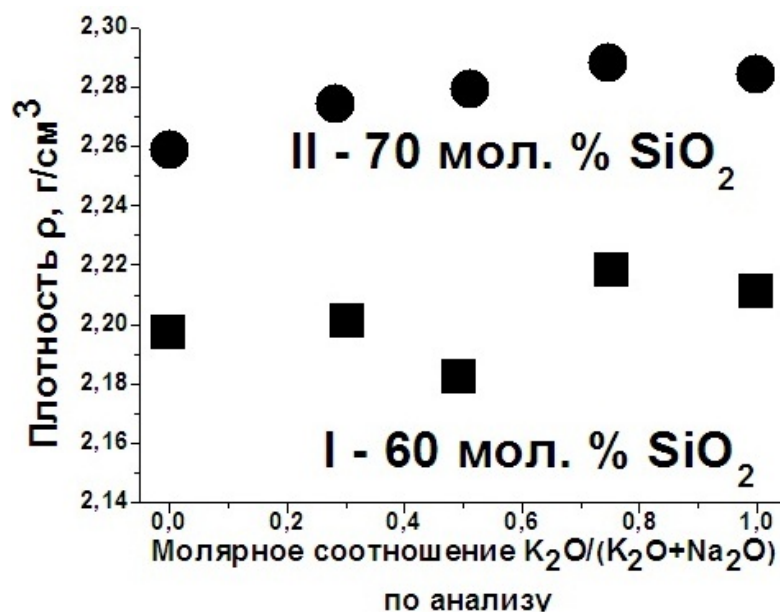


Рисунок 3.3 – Концентрационные зависимости плотности двухфазных NaKBSi стекол. Квадратами на рисунке отмечены стекла серии I, кружочками – стекла серии II. По данным [213].

Для обеих исследованных серий NaKBSi ДФС установлено, что с повышением содержания оксида калия вплоть до $K_2O/(K_2O/Na_2O) \sim 0,75$ значения ρ увеличиваются (за исключением стекла NaKBSi/3). Это может быть связано с уплотнением структуры за счет заполнения пустот в кремниевоборокислородном каркасе стекла более крупными катионами калия [29]. Однако при полном замещении оксида натрия оксидом калия линейность зависимостей нарушается, значения плотности стекол уменьшаются. Следует отметить, что уменьшение ρ характерно и для не содержащих бор двухщелочных щелочносиликатных стекол при полной замене иона Na^+ ионом K^+ , обладающего большей массой и бóльшим ионным радиусом [189]. С одной стороны, увеличение массы должно вызывать увеличение плотности, а с другой стороны, увеличение ионного радиуса катиона приводит к увеличению молярного объема стекла, а значит, к уменьшению ρ стекол. Вполне вероятно, что аналогичное влияние этих двух факторов имеет место и в случае изученных нами двухфазных NaKBSi стекол.

На основании имеющихся в литературе сведений можно полагать, что наблюдаемое увеличение ρ при обогащении NaKBSi стекол кремнеземом (или же, при обеднении щелочными боратами) может быть обусловлено следующим. Известно, что существенное влияние на величину ρ оказывает координационное состояние бора в стекле [37, 38], а для $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 < 0,5$ доля четырехкоординированного бора уменьшается при увеличении молярного отношения $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в однофазных NaBSi стеклах, то в соответствии с ее уменьшением происходит и уменьшение ρ стекла [21, 27, 28]. В нашем случае, в исходных стеклах обеих серий общее содержание щелочных оксидов одинаковое и, следовательно, количество тетраэдрического бора, которое напрямую зависит от содержания щелочей [27], одно и то же. Однако, следует учитывать, что структура синтезированных двухфазных NaKBSi стекол, и, по всей вероятности, составы НФ и КФ различны (см. раздел 3.1.1.1). Поэтому справедливым представляется мнение авторов [38], на основании которого можно заключить, что при прочих равных условиях ρ однощелочных ЩБС стекол, склонных к фазовому разделению, определяется одновременным влиянием таких факторов, как наличие двухфазной структуры и присутствие бора в составе стекла. Анализ данных [37, 214-216] показывает, что доля трехкоординированного бора, образующего менее плотные структурные группировки $[\text{BO}_{3/2}]$, больше в стеклах с меньшим содержанием SiO_2 . Уменьшение концентрации SiO_2 в NaBSi стекле приводит к уменьшению плотности упаковки кислорода, что сопровождается уменьшением ρ стекла в целом. В стекле с 70 % SiO_2 больше доля структурных группировок $[\text{SiO}_{4/2}]$, что обеспечивает более упорядоченную структуру. Наличие в NaKBSi ДВС указанных структурных групп было подтверждено в результате исследования спектрально-оптических свойств (см. раздел 3.1.1.2.2)

Полищелочной эффект, который мог бы иметь место из-за наличия сразу двух типов щелочных ионов-модификаторов, и приводить к увеличению значений ρ из-за формирования более компактной упаковки стекла [29], на концентрационных зависимостях плотности не наблюдается.

Таким образом, в результате исследования плотности двухфазных NaKBSi стекол установлено, что на ρ оказывают влияние такие факторы, как количество четырехкоординированного бора в стекле и его распределение между сосуществующими фазами; атомная масса и ионный радиус катиона, оказывающие противоположное влияние на уплотнение структуры стекла; электронная поляризуемость катионов. На концентрационных зависимостях плотности двухфазных NaKBSi стекол полищелочной эффект не проявляется.

3.1.1.2.2 Спектрально-оптические свойства

Результаты исследований, представленные в данном разделе, были опубликованы в [80, 217]. Исследовали пропускание света в видимом спектральном диапазоне и средней ИК области в соответствии с методиками, описанными в разделе 2.2.2.3.3.

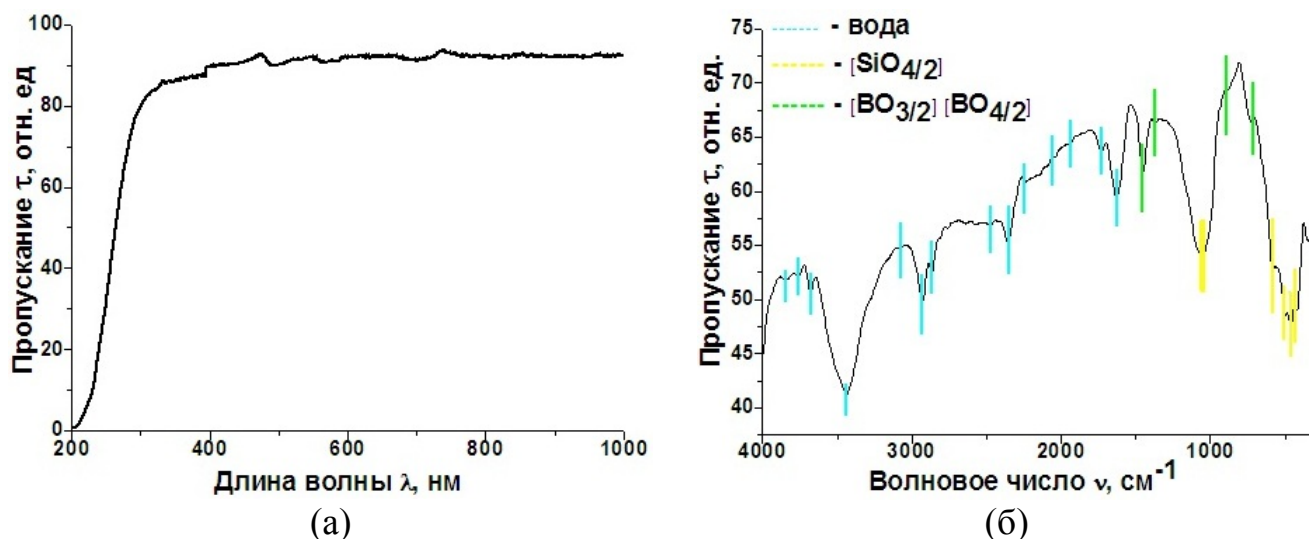


Рисунок 3.4 – Пропускание света ДФС NaKBSi/6 в видимой (а) и средней ИК- (б) областях спектра. По данным [80, 217].

На рисунке 3.4 а приведен типичный для двухфазных NaKBSi стекол спектр пропускания (τ) образцов толщиной 0,5 мм в диапазоне длин волн $\lambda = 190-1100$ нм. Поэтапная замена оксида натрия на оксид калия, равно как и количество кремнезема в составе ДФС, не влияет на вид спектра. Все ДФС данной системы оптически прозрачны в указанной области спектра. Отличие значений τ от 100 % связаны с Рэлееским рассеянием света [133]. Резкий спад пропускания в коротковолновой области ($\lambda \leq 300$ нм) связан с границей фундаментального поглощения, и также может быть обусловлен наличием в стекле областей ликвационной неоднородности, сравнимых по размеру с длиной волны падающего света [133, 218].

На рисунке 3.4 б приведен типичный спектр τ двухфазных NaKBSi стекол в средней ИК области спектра в диапазоне волновых чисел $\nu = 4000-400$ см⁻¹. Полосы пропускания, расположенные в областях 4000 – 2000 см⁻¹ и 1750-1600 см⁻¹ (положение экстремумов: 3848-3840, 3764-3856, 3680-3672, 3440-3432, 3084-3076, 2932-2928, 2868-2864, 2480-2472, 2356-2348, 2240-2230, 2044-2038, 1732-1728, 1628-1624) относятся к колебаниям воды и гидроксильных групп (см. обзоры в [219, 220]). Широкая полоса пропускания с минимумом 1048-1044 см⁻¹, обусловлена присутствием тетраэдров [SiO_{4/2}] [79, 221]. Широкую полосу в области 600-400 см⁻¹, состоящую из нескольких экстремумов (580, 500, 464-460, 420-416 см⁻¹) можно отнести к деформационным колебаниям связей Si-O [79] и присутствию Si-O-Si мостиков [222]. Четко выраженная полоса с минимумом в области 1456-1452 см⁻¹, по всей вероятности, связана с присутствием в стеклах трехкоординированного бора, поскольку полосы, характерные для групп [BO_{3/2}], располагаются в области 1500-1200 см⁻¹ [223]. Наличие в спектрах пропускания полосы при 896-892 см⁻¹ может быть обусловлено присутствием структурных группировок [BO_{4/2}], для которых характерны колебания в области 1200-800 см⁻¹ [223]. Согласно [90], колебания, связанные с группировкой [BO_{3/2}], должны проявляться в областях 1410-1370 см⁻¹ (валентные колебания) и около 720 см⁻¹ (деформационные колебания). Обе указанные полосы наблюдаются у

двухфазных NaKBSi стекол (экстремумы расположены вблизи 1368-1360 и 728-724 см^{-1} соответственно).

Таким образом, в результате исследований спектрально-оптических свойств было установлено, что двухфазные NaKBSi стекла прозрачны в видимой области спектра (коэффициент пропускания ≥ 90 %). На спектральных зависимостях пропускания в ИК-диапазоне обнаружены полосы, характерные для воды, гидроксильных групп и структурных группировок $[\text{SiO}_{4/2}]$, $[\text{BO}_{3/2}]$ и $[\text{BO}_{4/2}]$.

3.1.1.2.3 Электрические свойства

Результаты исследований, представленные в данном разделе, были частично опубликованы в [224, 225]. В работе исследовали электропроводность (σ) и энергию активации электропроводности (E_a) двухфазных NaKBSi стекол при помощи методов, описанных в разделе 2.2.2.3.4.

На рисунке 3.5 а приведена типичная температурная зависимость σ двухфазных NaKBSi стекол в области температур от комнатной до ~ 700 К в сравнении с аналогичной зависимостью для NaBSi стекла близкого состава по содержанию щелочного оксида и оксидов бора и кремния. Зависимости характеризуется монотонностью, отсутствием экстремумов, совпадением хода нагрева и охлаждения, их внешний вид типичен для силикатных стекол. Судя по полученным значениям σ , двухфазные NaKBSi стекла являются диэлектриками и демонстрируют при комнатной температуре значения электропроводности порядка $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$). Далее по мере нагревания образца, величина σ снижается вплоть до $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) в области температур близких к T_g (значения T_g приведены на рисунке 3.2 по данным [210]). Сравнение наших результатов с результатами, полученными авторами [40] для отожденного стекла близкого состава, говорит о том, что, при переходе структуры от однофазной к двухфазной двухкаркасного типа, значения σ немного увеличиваются, что

объясняется наличием в синтезированных нами ДФС ликвационных каналов обогащенной щелочными боратами нестойкой фазы – удобного пути для движения катионов; одинаковый наклон кривых говорит о близких значениях E_a .

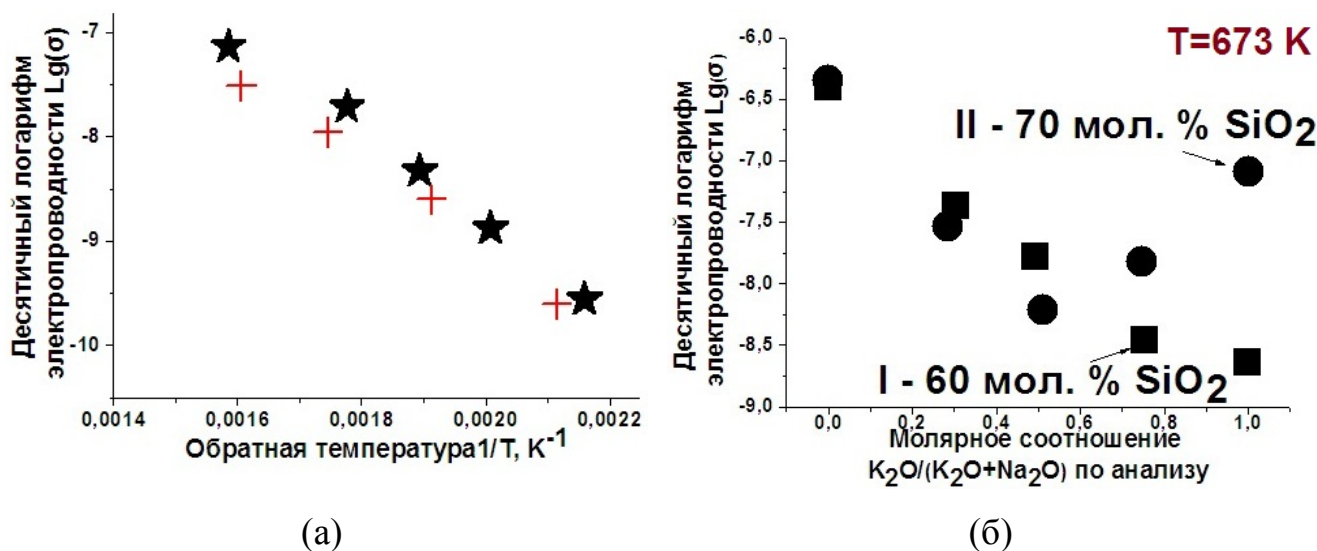


Рисунок 3.5 – Электрические свойства двухфазных NaKBSi стекол: (а) температурная зависимость электропроводности ДФС NaKBSi/6 (звездочки) в сравнении с температурной зависимостью электропроводности для стекла состава по синтезу 7 Na₂O-23B₂O₃-70SiO₂ по данным [40] (плюсики); (б) зависимость электропроводности σ ДФС системы NaKBSi от молярного отношения щелочных оксидов, содержащихся в них по анализу ($t = 673 K$), квадратами отмечены стекла серии I, кружочками – серии II.

По данным [224, 225].

Значения E_a двухфазных NaKBSi стекол (таблица 3.1) в сопоставлении с величинами предэкспоненциального множителя из уравнения 2.9, согласно методике [41], свидетельствуют об ионном типе проводимости у данных стекол.

На рисунке 3.5 б приведены зависимости σ от молярного соотношения щелочных оксидов, содержащихся в двухфазных NaKBSi стеклах. Анализ полученных результатов проведен нами с учетом сведений о ликвационной структуре ДФС (см. раздел 3.1.1.1), а также исходя из традиционных представлений о природе проводимости в стеклах [29, 39, 59]. Электрические

свойства характеризуют транспортные процессы в стекле [29, 39, 59]. Так как, в случае щелочноборосиликатных стекол, электропроводность имеет ионную природу [29, 39, 59] и электричество возникает из-за движения щелочных ионов, сосредоточенных практически полностью в НФ ДФС, то понятно, что при наличии непрерывной проводящей НФ значения σ должны быть выше, чем когда НФ размещается в отдельных каплях, соединенных тонкими тяжами. Поэтому корректно сравнивать изменения σ , происходящие в ДФС, обладающих одинаковыми типами ликвационных структур. Сравнение электропроводности ДФС, в которых сформирована двухкарасная ликвационная структура, показывает, что значения σ не зависят от содержания SiO_2 и постепенно уменьшаются по мере замещения Na_2O на K_2O вплоть до равного содержания обоих щелочных оксидов в стекле. При дальнейшем замещении Na_2O на K_2O , когда в стеклах уже не образуется двухкарасная ликвационная структура, а образуется микроликвационная либо капельно-матричная, характер значений электропроводности стекол разных серий противоположен: для стекол с меньшим содержанием SiO_2 значения σ продолжают уменьшаться, в то время как для высококремнеземных стекол – увеличиваются. Полученные данные убедительно подтверждают, что тип ликвационной структуры при прочих равных условиях оказывает существенное влияние на электропроводность ДФС. Например, в случае ДФС серии I высокие значения σ соответствуют двухкарасной ликвационной структуре, снижаясь при переходе к микроликвационной структуре и окончательно падая при образовании в ДФС капельно-матричной структуры, когда проводящая фаза находится в изолированных каплях в высококремнеземной матрице. В изученных ДФС серии II, в области составов, где содержание K_2O либо больше, либо одинаково с Na_2O , в ходе тепловой обработки сформировалась микроликвационная структура с непрерывной НФ, что дало возможно сравнить значения электропроводности в зависимости от состава (рисунок 3.5 б). Наблюдается отклонение от аддитивности – наличие экстремума на концентрационной зависимости σ в точке равенства содержания щелочных оксидов, обусловленного проявлением полищелочного эффекта ([39, 226], обзор в

[59]), который наблюдался также для концентрационных зависимостей температуры стеклования [210] и химической устойчивости (см. раздел 3.1.1.2.4) NaKBSiДФС. Видно, что для трехкомпонентного NaBSi стекла характерны более высокие значения σ , которые уменьшаются по мере введения и увеличения относительного содержания K_2O в NaKBSi стекле. При условии постоянства типа ликвационной структуры (стекла серии II) уменьшение σ свидетельствует о затруднении ионного переноса при замене меньших по размеру ионов Na^+ более крупными ионами К. Увеличение σ стекол этой серии при относительном содержании $K_2O > 0,5$ (вплоть до перехода к чистому KBSi стеклу) может быть связано с формированием более крупных транспортных каналов (калиевых вакансий) за счет извлечения из стекла более крупного иона калия и увеличения числа калиевых вакансий.

Таблица 3.1 – Энергия активации электропроводности
двухфазных NaKBSi стекол

Обозначение ДФС	Энергия активации E_a ,		
	кДж	эВ	ккал
NaKBSi/1	98±2	1,02±0,02	23±0,4
NaKBSi/2	105±4,5	1,09±0,05	25±1,1
NaKBSi/3	148±7,3	1,54±0,07	35±1,7
NaKBSi/4	107±8,3	1,11±0,09	25±2,0
NaKBSi/5	136±0,06	1,42±0,0	33±0,01
NaKBSi/6	82±4,7	0,85±0,05	19±1,1
NaKBSi/7	105±4,3	1,09±0,05	25±1,0
NaKBSi/8	116±2,1	1,21±0,02	27±0,5
NaKBSi/9	108±3,8	1,13±0,04	25±0,9
NaKBSi/10	120±5,1	1,25±0,05	28±1,2

Таким образом, исследование электрических свойств двухфазных NaKBSi стекол показали, что они являются диэлектриками, имеют ионный тип

электрической проводимости за счет ионов щелочных металлов в составе. Электропроводность двухфазных стекол зависит от типа ликвационной структуры стекла: самыми высокими значениями σ обладают стекла с двухкаркасной структурой, более низкими – стекла с микроликвационной структурой. При определенных условиях наблюдается отклонение концентрационных зависимостей σ от аддитивности, обусловленное проявлением полищелочного эффекта.

3.1.1.2.4 Химическая устойчивость

Результаты исследований, представленные в данном разделе, были частично опубликованы в [209, 213, 225]. Исследования проводили в соответствии с методиками описанными в разделе 2.2.2.3.2.

Исследование химической устойчивости двухфазных NaKBSi стекол проводили в ходе выщелачивания образцов в форме пластин размером 20 x 10-15 x 2 мм³ в 500 мл 3М раствора HCl при кипячении. Отношение площади поверхности образцов к объему выщелачивающего раствора (S_0/V_{p-pa}) составляло к началу эксперимента (0,0052 - 0,0074) см⁻¹

В таблице 3.2 представлены результаты измерений толщины проработанного слоя h_z , измеренные в ходе выщелачивания двухфазных NaKBSi стекол.

Таблица 3.2 – Изменение толщины пористого слоя, образующегося в пластинах двухфазных NaKBSi стекол в ходе их выщелачивания в 3М растворе HCl при кипячении

Обозначение ДФС	Время от начала эксперимента t, ч								
	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6
	Толщина проработанного слоя h _э , мм								
NaKBSi/1	0,432	0,512	0,608	0,640	0,640	разрушение	-	-	-
NaKBSi/2	0,400	0,480	разрушение	-	-	-	-	-	-
NaKBSi/3	0,480	0,640	0,736	0,832	нацело	-	-	-	-
NaKBSi/4	0,032	0,176	разрушение	-	-	-	-	-	-
NaKBSi/5	0,016	разрушение	-	-	-	-	-	-	-
NaKBSi/6	0,160	0,288	0,416	0,560	нацело	-	-	-	-
NaKBSi/7	0,096	0,224	0,352	0,400	0,480	0,672	0,80	0,912	0,912
NaKBSi/8	0	0,032	0,064	0,080	0,096	0,144	0,160	0,224	0,256
NaKBSi/9	0	0,032	0,032-0,048	0,048	0,064-0,176	0,08-0,272	0,144- 0,320	граница размыта	-
NaKBSi/10	0,048	0,080	0,160	0,224	0,320	0,400	0,480	0,640	0,720

Примечание: прочерк означает невозможность дальнейшего определения величины h_э.

Образцы ДФС NaKBSi/1, NaKBSi/2, NaKBSi/4, NaKBSi/5, NaKBSi/7 разрушились под действием кислотного раствора, образцы ДФС NaKBSi/8 и NaKBSi/10 не выщелочились за время эксперимента (6 ч), образцы ДФС NaKBSi/3 и NaKBSi/6 успешно выщелочились насквозь, образец ДФС NaKBSi/9 практически не показывал рост толщины порового слоя вплоть до полного размывания границы выщелоченный/невыщелоченный слой, при котором пластина стекла начала крошиться по краям. Анализ литературных данных показал, что наблюдаемое разное поведение NaKBSi ДФС при воздействии раствора кислоты может быть обусловлено типом ликвационной структуры [11, 43, 44, 102, 227, 228]. Только те ДФС, в которых сформировалась двухкаркасная структура со сквозными взаимопроникающими фазами способны к полному сквозному выщелачиванию. Сквозная проработка стекол NaKBSi/3 и NaKBSi/6 связана с наличием в них именно такого типа ликвационной структуры, что было подтверждено исследованиями методом ПЭМ (см. раздел 3.1.1.1), поэтому из указанных ДФС успешно получили ПС. Формирование микроликвационной структуры приводит к значительному замедлению выщелачивания из-за маленьких диаметров ликвационных каналов, что наблюдали у стекол NaKBSi/7, NaKBSi/8 и NaKBSi/10, которые по данным ПЭМ как раз обладают такой ликвационной структурой. Весьма вероятно, что при более длительном выщелачивании этих ДФС (в указанных условиях) из них можно получить ПС. Формирование капельно-матричной структуры ДФС приведет, в зависимости от химической устойчивости КФ стекла, либо к разрушению образцов в процессе выщелачивания (например, ДФС NaKBSi/5) либо к отсутствию способности к сквозному выщелачиванию (например, ДФС NaKBSi/9) Наличие указанного типа ликвационной структуры у ДФС NaKBSi/9 и NaKBSi/5 ранее было подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями (см. раздел 3.1.1.1).

Тип ликвационной структуры – не единственная возможная причина разрушения ДФС в процессе выщелачивания. Большое значение имеет качество стекла (отсутствие свилей и непроваров [36, 29], опасность возникновения которых при синтезе стекол в лабораторных условиях достаточно высока), а

также возникновение напряжений на границе выщелоченный–невыщелоченный слой [13]. В ходе экспериментов было выявлено разрушение ДФС стекол NaKBSi/1 и NaKBSi/2, обладающих по данным ПЭМ двухкаркасной структурой со сквозными взаимопроникающими фазами, а также стекла NaKBSi/4 с микроликвационной структурой, что может быть следствием влияния указанных факторов. Помимо этого, сохранению каркаса ПС, формирующегося в процессе кислотного выщелачивания изученных двухфазных NaKBSi стекол, способствует обогащение стекла кремнеземом (таблица 3.2).

Влияние молярного соотношения щелочных оксидов в двухфазных NaKBSi стеклах на скорость их выщелачивания демонстрирует рисунок 3.6

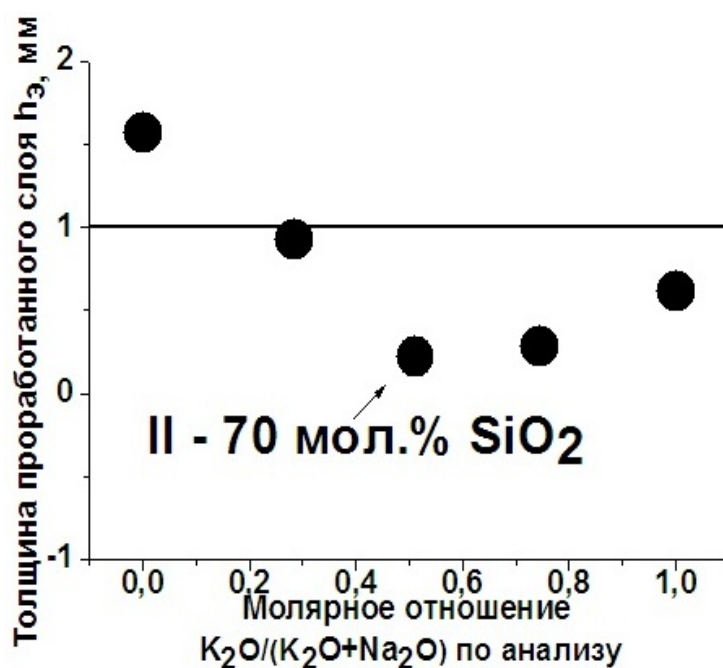


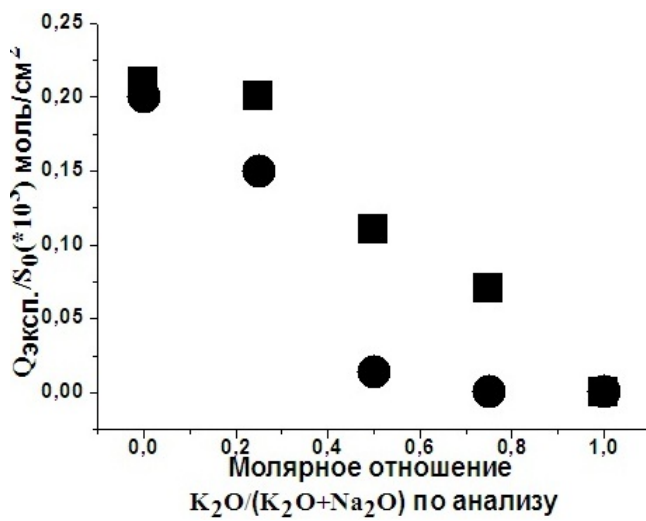
Рисунок 3.6 – Зависимость толщины слоя h_3 , проработанного в пластинах двухфазных NaKBSi стекол серии II в 3М растворе HCl при кипячении в течение 5 ч от молярного соотношения щелочных оксидов.

Линия, параллельная оси абсцисс, отсекает на оси ординат значение h , равное половине толщины образцов, что соответствует их сквозному выщелачиванию.

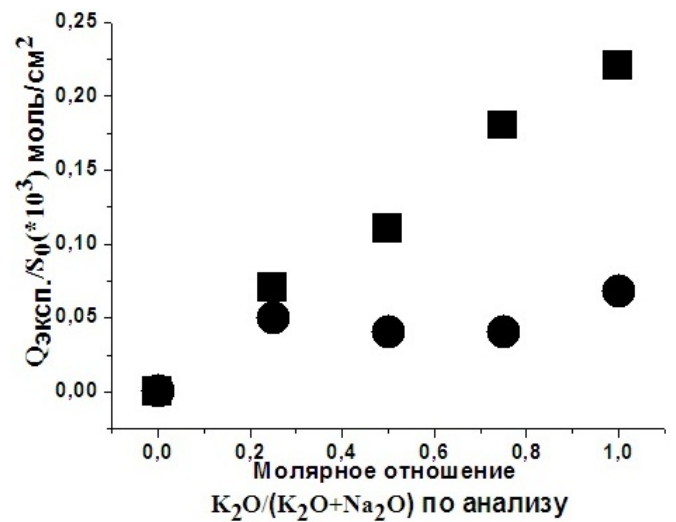
Для стекол NaKBSi/6 и NaKBSi/9 точки получены методом кубической экстраполяции. По данным [225].

Видно, что за выбранное время эксперимента только из двух двухфазных NaKBSi стекол серии II (NaKBSi/6 и NaKBSi/7) можно получить ПС. При поэтапной замене оксида натрия оксидом калия скорость роста толщины проработанного слоя сначала падает вплоть до равенства содержания щелочных оксидов в составе ДФС, а затем начинает увеличиваться. Такой вид зависимости h_3 от относительной доли оксида калия в ДФС коррелирует с видом концентрационной зависимости количества молей V_2O_3 , перешедших с единицы поверхности стекла ($Q_{\text{эксп.}}/S_0$) (рисунок 3.7 в). Наличие экстремума на рассматриваемых зависимостях является следствием проявления полищелочного эффекта, наблюдаемого нами также для аналогичных зависимостей температуры стеклования данных ДФС [210] и электропроводности (см. раздел 3.1.1.2.3).

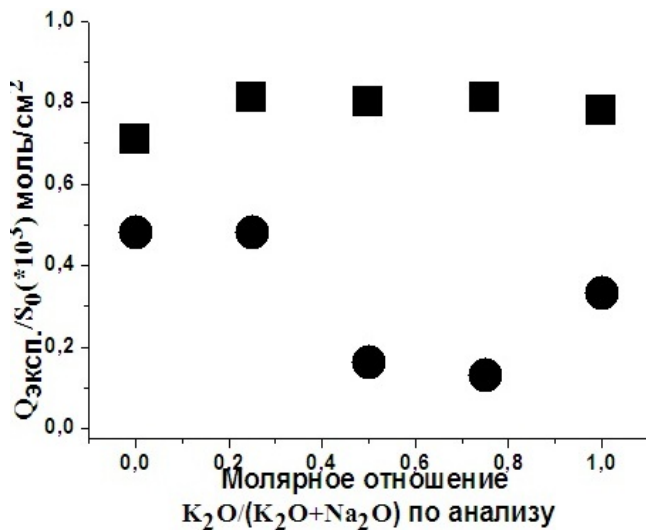
На рисунке 3.7 приведены концентрационные зависимости количества компонентов, перешедших в ходе выщелачивания из NaKBSi ДФС в раствор кислоты. Видно, что для ДФС обеих серий при замене Na_2O на K_2O их выход в раствор изменяется соответственно: содержание оксида натрия в растворе уменьшается, в то время как содержание оксида калия растет (рисунки 3.7 а, б). Выход оксида кремния в раствор кислоты (рисунок 3.7 г) по указанным выше причинам существенно меньше, чем выход других компонентов. При этом в ряде случаев при одном и том же соотношении $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ отмечается несколько больший выход SiO_2 из стекол серии I (по сравнению с ДФС серии II), что свидетельствует о меньшей химической устойчивости НФ этих стекол. Здесь следует отметить, что в случае двухфазных NaBSi стекол при уменьшении содержания кремнезема в их составе уменьшается его содержание и в НФ стекла в соответствии с диаграммой метастабильной ликвации в данной трехкомпонентной системе [10, *стр.* 158], что приводит к уменьшению химической устойчивости ДФС в целом [13]. С этим же связан больший выход V_2O_3 из ДФС серии I (рисунок 3.7 в).



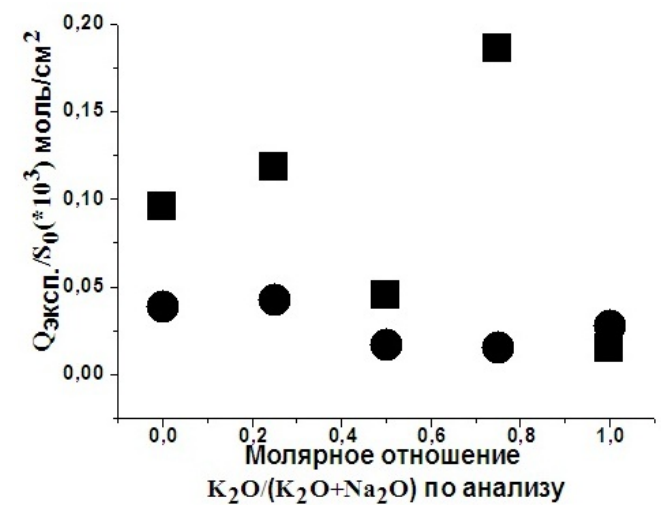
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.7 – Зависимости количества молей компонентов, перешедших с единицы поверхности образцов двухфазных NaKBSi стекол в 3М раствор HCl за 5 часов выщелачивания при кипячении от молярного отношения щелочных оксидов, содержащихся вДФС по анализу. Компоненты стекла: (а) Na₂O; (б) K₂O; (в) B₂O₃; (г) SiO₂. Квадратами отмечены стекла серии I, кружочками – серии II.

По данным [209, 213, 225].

Следует отметить, что влияние вида аниона использованных кислот (HCl, HNO₃) на скорость выщелачивания двухфазных NaKBSi стекол отсутствует, о чем свидетельствуют данные, представленные на рисунке 3.8 Это согласуется с результатами, полученными ранее при выщелачивании NaBSi стекол [13].

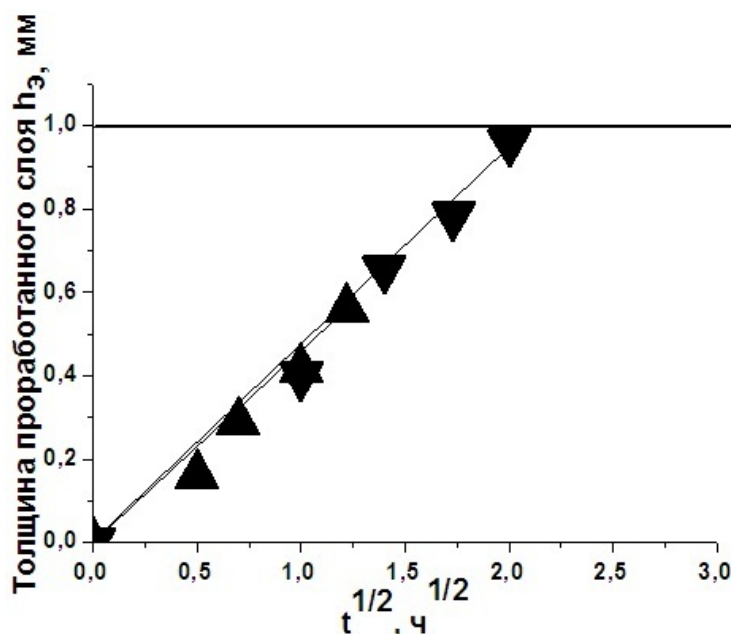


Рисунок 3.8 – Зависимость толщины проработанного слоя h_3 в пластинах ДФС NaKBSi/6 от корня квадратного из времени выщелачивания в 3М растворах HCl (треугольники) или HNO₃ (перевернутые треугольники) при кипячении. Описание линии, параллельной оси абсцисс, дано в подписи к рисунку 3.6.

Экспериментальные значения $Q_{\text{эксп.}}/S_0$ (рисунок 3.7) сравнивали с теоретически возможным выходом $Q_{\text{т.в.}}/S_0$ компонентов из ДФС, рассчитанным по уравнению (2.7) с учетом значений объемной концентрации компонентов в стеклах C_0 (таблица 2.7). Результаты приведены в таблице 3.3. и на рисунке 3.7.

Таблица 3.3 – Сопоставление величин $Q_{\text{эксп.}}/S_0$ и $Q_{\text{т.в.}}/S_0$ при выщелачивании двухфазных NaKBSi стекол 3М растворе HCl при кипячении в течение 5 ч

Обозначение двухфазного стекла	Теоретически возможное количество компонента стекла, перешедшего с единицы поверхности образца, $Q_{\text{т.в.}}/S_0 * 10^3$, моль/см ²				Экспериментальное количество компонента стекла, перешедшего с единицы поверхности образца, $Q_{\text{эксп.}}/S_0 * 10^3$, моль/см ²				Выход $(Q_{\text{эксп.}}/S_0)/(Q_{\text{т.в.}}/S_0)$, %			
	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂
NaKBSi/1	0,195	-	0,916	1,646	0,21	-	0,71	0,0956	~100	-	77,5	5,8
NaKBSi/2	0,154	0,073	0,859	1,670	0,20	0,07	0,81	0,1181	~100	95,9	94,3	7,0
NaKBSi/3	0,1	0,1	0,846	1,554	0,11	0,11	0,80	0,0448	~100	~100	94,6	2,9
NaKBSi/4	0,065	0,186	0,843	1,581	0,07	0,18	0,81	0,1855	~100	96,8	96,1	11,7
NaKBSi/5	-	0,195	0,876	1,605	-	0,22	0,78	0,0150	-	~100	89,0	0,9
NaKBSi/6	0,178	-	0,559	2,222	0,2	-	0,48	0,0385	~100	-	85,9	1,7
NaKBSi/7	0,162	0,057	0,641	1,995	0,15	0,05	0,48	0,0422	92,6	87,7	74,9	2,1
NaKBSi/8	0,122	0,122	0,624	1,954	0,014	0,04	0,16	0,0169	11,5	32,8	25,6	0,9
NaKBSi/9	0,065	0,186	0,616	1,938	0,0007	0,04	0,13	0,0155	1,1	21,5	21,1	0,8
NaKBSi/10	-	0,227	0,624	1,930	-	0,068	0,33	0,0273	-	30,0	52,89	1,4

Анализ данных, представленных в таблице 3.3, показал, что выход щелочных компонентов из исследованных NaKBSi стекол с двухкаркасной и микроликвационной структурой в выщелачивающий раствор составляет ~ 90-100 %. При этом, как и следовало ожидать, выход SiO₂ из изученных ДФС не превышает 12 % от содержания в стекле. Согласно литературным данным (см. раздел 1.1) кремнезем образует КФ двухфазного стекла, а та его часть, которая входила в состав НФ стекла, остается после кислотного выщелачивания внутри освобождающихся ликвационных каналов в виде глобул вторичного кремнезема, зазоры между которыми формируют поры МИП ПС. Выход бора из ДФС с двухкаркасной и микроликвационной структурой в среднем составляет ~ (80-96) %. Наблюдаемое отставание величин $Q_{\text{эксп.}}/S_0$ от $Q_{\text{т.в.}}/S_0$ обусловлено тем, что, с одной стороны, оксид бора частично входит в состав КФ двухфазного стекла, а с другой, возможна задержка выхода бора из формирующегося пористого слоя вследствие осаждения труднорастворимых бор-содержащих продуктов взаимодействия НФ ДФС с выщелачивающим раствором [13, 28].

Данные по выходу щелочей и бора из трех ДФС серии II (NaKBSi/8, NaKBSi/9, NaKBSi/10) коррелируют с информацией об их ликвационной структуре (раздел 3.1.1.1) и результатами исследования толщины h_3 (рисунок 3.6).

Более детальный количественный анализ данных, представленных на рисунке 3.7 и в таблице 3.3, в настоящее время затруднен тем, что в ряде случаев происходило разрушение образцов до окончания времени эксперимента (см. таблицу 3.2), вследствие чего происходило изменение площади поверхности стекла, контактирующего с кислотой, по сравнению с величиной S_0 . Тем не менее, надо отметить, что результаты химического анализа ПС (таблица 2.3), полученных в результате выщелачивания изученных ДФС с двухкаркасной структурой, в целом согласуются с проведенным обсуждением химической устойчивости стекол.

Таким образом, при исследовании химической устойчивости синтезированных двухфазных NaKBSi в 3М растворах HCl и HNO₃ показано, что скорость их выщелачивания не зависит от вида аниона кислоты, а зависит от

состава ДФС и типа ликвационной структуры. Экстремумы на концентрационных зависимостях толщины проработанного слоя и количества извлеченного V_2O_5 свидетельствует о проявлении полищелочного эффекта. При выщелачивании стекол с двухкаркасной структурой в 3М растворах HNO_3 наблюдается ожидаемое практически полное извлечение из стекла щелочноборатных компонентов при сохранении кремнеземного каркаса, благодаря чему получены ПС МИП двух составов, использованные в дальнейшем (см. раздел 3.1.3) для создания композиционных материалов.

3.1.2 Пористые стекла на основе двухфазных натриевокалиевоборосиликатных стекол

В результате проведенного исследования ликвационной структуры и свойств двухфазных NaKBSi стекол были выбраны два оптимальных состава, отличающиеся по содержанию SiO₂ и молярному соотношению щелочных оксидов, для получения из них нанопористых стекол, а именно, NaKBSi/3 и NaKBSi/6 (таблица 2.1). Пластины ПС получали способом выщелачивания двухфазных стекол в водном 3М растворе HNO₃ при кипячении с последующей промывкой и сушкой по методике, подробно описанной в разделе 2.2.1.2. Составы полученных ПС МИП приведены в таблице 2.3. Были исследованы параметры структуры порового пространства и свойства ПС с помощью методов, описанных в Главе 2.

3.1.2.1 Структура пористых стекол

Результаты, представленные в данном разделе, были частично опубликованы в [229]. Методы исследования структуры полученных пористых NaKBSi стекол описаны в разделе 2.2.2.2.

По данным РФА кристаллические фазы в структуре синтезированных пористых щелочноборосиликатных стекол не выявлены (рисунок 3.9). Результаты электронно-микроскопического исследования ПС показали, что оба стекла обладают сквозной пористой структурой (рисунок 3.10).

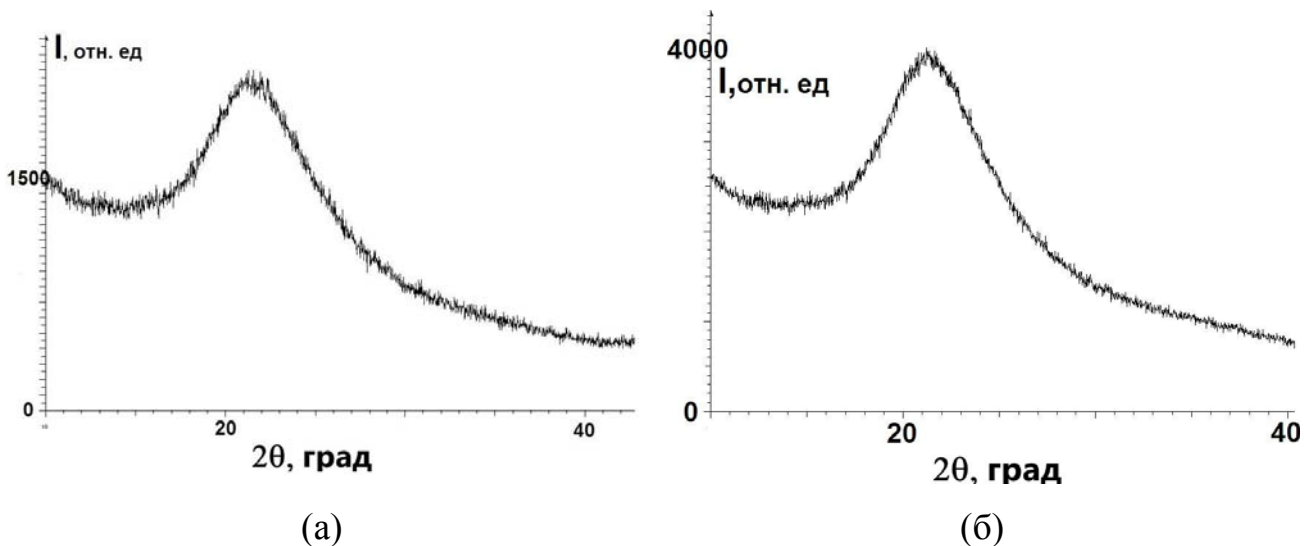


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы пористых щелочноборосиликатных стекол: (а) МИП-(NaKBSi/3); (б) МИП-(NaKBSi/6).

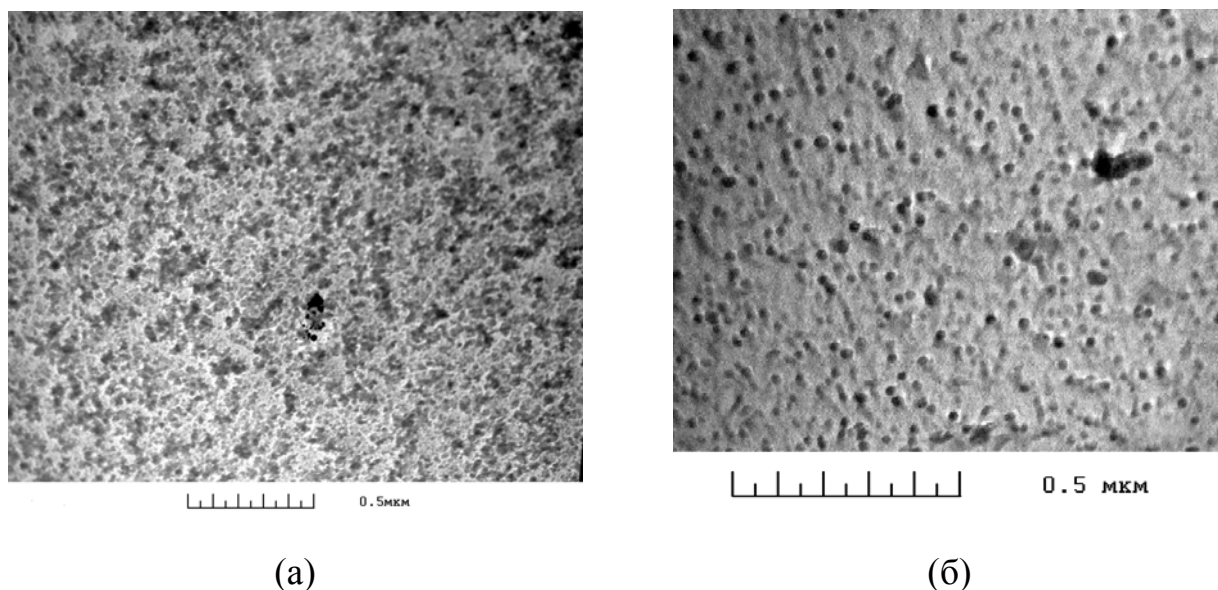


Рисунок 3.10 – Электронномикроскопические фотографии пористых щелочноборосиликатных стекол: (а) МИП-(NaKBSi/3) ([229]); (б) МИП-(NaKBSi/6) ([128])

Параметры порового пространства синтезированных ПС представлены в таблице 2.3. Значения среднего диаметра пор пористых стекол составляют 7 и 4 нм для МИП-(NaKBSi/3) и МИП-(NaKBSi/6) соответственно. Из таблицы 2.3 видно, что у ПС, синтезированного на основе четырехкомпонентного ДФС

NaKBSi/3, значения диаметра пор и общей пористости выше, а величины кажущейся плотности и удельной поверхности пор ниже, чем у ПС на основе ДФС NaKBSi/6 без добавки K_2O .

3.1.2.2 Электрические свойства пористых стекол

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в [224, 229]. В работе исследовали электропроводность (σ) пористых стекол по методике, описанной в разделе 2.2.2.3.4.

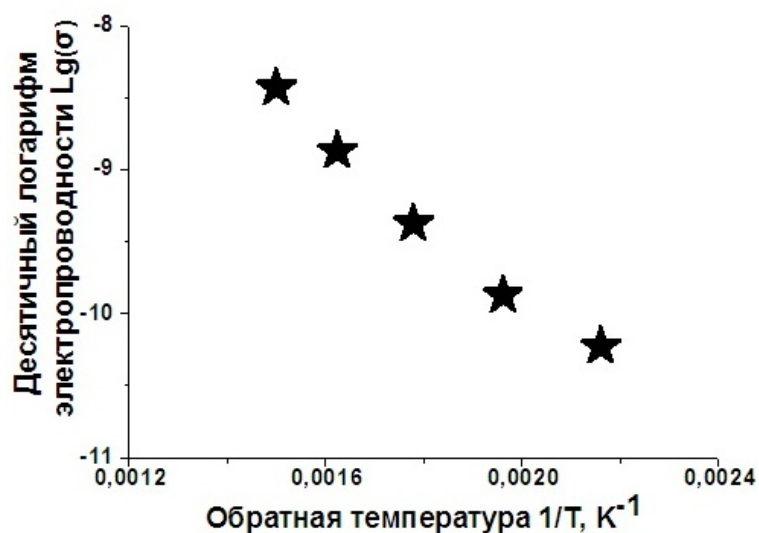


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость электропроводности пористого щелочноборосиликатного стекла МИП-(NaKBSi/6) в полулогарифмических координатах. По данным [224, 229].

На рисунке 3.11 приведена типичная температурная зависимость σ пористых NaKBSi стекол в области температур от комнатной до ~ 700 К. Зависимость характеризуется монотонностью, отсутствием экстремумов, совпадением хода нагрева и охлаждения. Судя по полученным значениям σ ,

пористые NaKBSi стекла являются типичными диэлектриками и демонстрируют при комнатной температуре значения электропроводности порядка $\sim 10 \cdot 10^{-9}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$). По мере нагревания образца величина σ снижается вплоть до $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) при температуре ~ 700 К. Температурные зависимости электропроводности ПС (рисунок 3.11) сходны с таковыми для исходныхДФС (рисунок 3.5 а), однако значения σ ПС ниже, чем у исходныхДФС более, чем на порядок, что может быть связано с разными механизмами проводимости. ПроводимостьДФС с двухкарасной структурой обусловлена переносом катионов [29, 39, 59] в ликвационных каналах, образованных проводящейНФ, обогащенной щелочными боратами. Проводимость ПС обусловлена наличием связанной воды на внутренней поверхности пор [230] при температурах ≤ 400 °С [131].

3.1.3 Наноструктурированные композиционные материалы на основе натриевокалиевоборосиликатных стекол

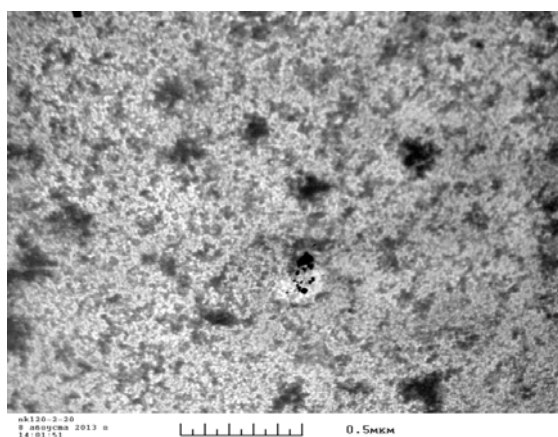
Завершающим этапом работы было создание наноструктурированных композиционных материалов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, на основе матриц из синтезированных диэлектрических ПС. Для получения НКМ пористые NaKBSi стекла пропитывали в растворе KNO_3 , проявляющем сегнетоэлектрические свойства в массивном материале в диапазоне $125 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (или $396 \div 383 \text{ K}$) [163-165] при охлаждении от высоких температур $125 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$ [163-165] (см. раздел 1.3.1) в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.1.3. Составы синтезированных НКМ в таблице 2.4.

Были исследованы кристаллическая структура (методами ПЭМ и РФА) и электрические свойства синтезированных НКМ. Описание методов исследований приведено в главе 2.

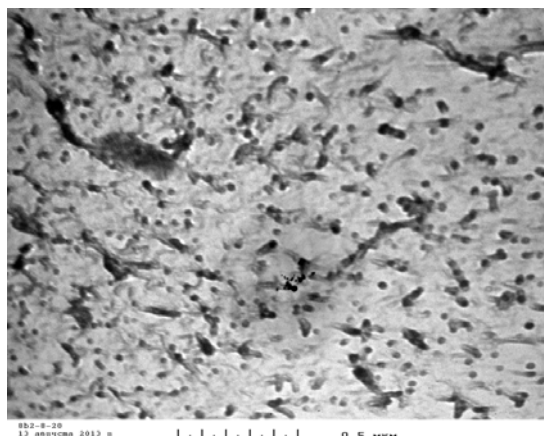
3.1.3.1 Структура композиционных материалов на основе Натриевокалиевоборосиликатных стекол

Результаты, представленные в данном разделе, были частично опубликованы в [229, 231-233]. Методы исследования структуры полученных НКМ описаны в разделе 2.2.2.2.

На рисунке 3.12 показаны электронномикроскопические фотографии исследования синтезированных композитов, на которых видно, что освобожденные ликвационные каналы (макропоры [98]) в ПС-матрицах заполнены допантом.



(a)



(б)

Рисунок 3.12 – Электронномикроскопические фотографии синтезированных композитов: (а) НКМ-(МИП-NaKBSi/3); (б) НКМ-(МИП-NaKBSi/6). По данным [229, 231-233].

Результаты исследования синтезированных НКМ методом РФА приведены на рисунке 3.13. Установлено, что в результате внедрения сегнетоэлектрика (на примере KNO_3) в поровом пространстве пористого стекла формируются полиморфные фазы допанта: стабильная $\alpha\text{-KNO}_3$ и стабилизированная $\gamma\text{-KNO}_3$, которая сохраняется вплоть до комнатной температуры, чего не наблюдается в обычных условиях [163-165]. Анализ полученных данных проводили с учетом сведений о фазовой структуре KNO_3 (см. раздел 1.3.1 и обзор в [231]). А именно, учитывали, что известны три полиморфные модификации нитрата калия: стабильная α - и высокотемпературные метастабильные β - и γ -модификации. Нагревание орторомбической фазы $\alpha\text{-KNO}_3$ (пр. гр. $Pm\bar{c}n$, структурный тип арагонита) приводит к ее полиморфному переходу при $\sim 128^\circ\text{C}$ в метастабильную тригональную β -фазу (пр. гр. симм. $R\bar{3}m$). Дальнейшее нагревание до $\sim 200^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением приводит к полиморфному переходу $\beta \rightarrow \gamma$ (пр. гр. симм. $R\bar{3}m$) при температуре $\sim 124^\circ\text{C}$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. Из трех полиморфных модификаций KNO_3 только γ -фаза обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Ее структуру можно представить в виде чередующихся вдоль оси c слоев из ионов калия и нитратных групп, причем слои NO_3^- смещены из положения середины между слоями K^+ , что приводит к

полярной структуре, в отличие от неполярной β – фазы, в которой слои NO_3^- лежат на плоскостях симметрии между слоями K^+ (раздел 1.3.1, рисунок 1.14).

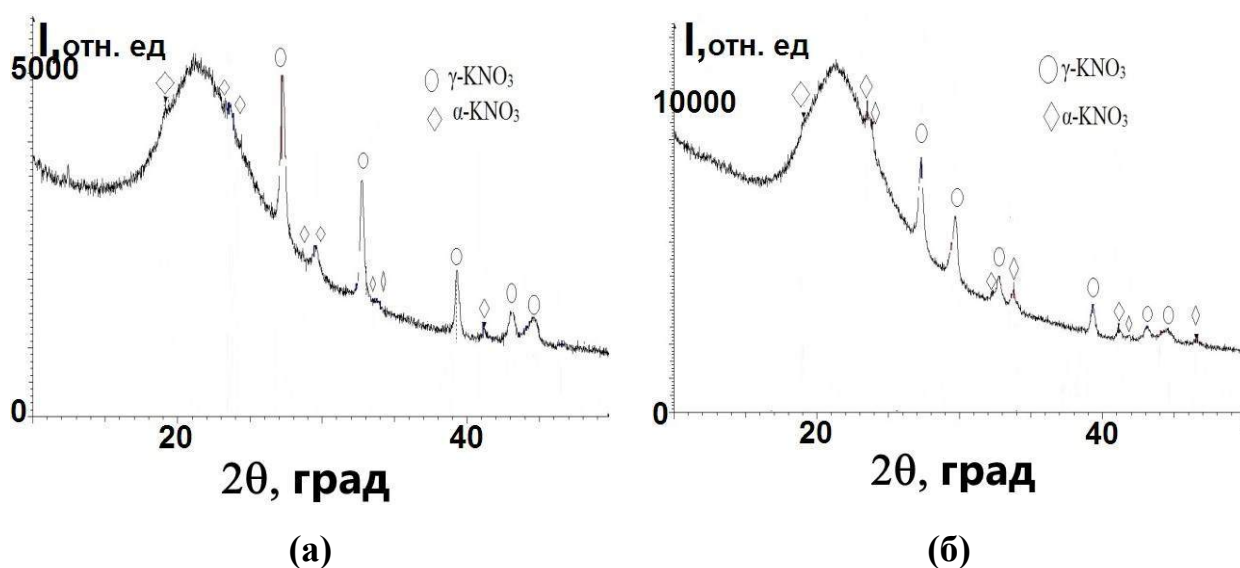


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы синтезированных композитов: НКМ-(МИП-NaKBSi/3); (б) НКМ-(МИП-NaKBSi/6). По данным [229, 232, 233].

Кристаллографические параметры структуры решеток кристаллических фаз уточняли методом Ритвелда (программный комплекс TOPAS) по дифрактограмме, из которой предварительно была вычтена диффузная составляющая от стекла [231]. Исследования проводили на примере НКМ-(МИП-NaKBSi/6). На рисунке 3.14 представлен вид рассчитанной и экспериментальной дифрактограмм и разность между ними. Было установлено, что относительное содержание β - KNO_3 составляло не более ~ 2 мас. %, поэтому в дальнейших расчетах не учитывалась. Из структурных параметров для α - KNO_3 уточнялись только параметры элементарной ячейки, а для метастабильной γ - KNO_3 дополнительно уточнялись относительные координаты и изотропные тепловые факторы атомов. Результаты уточнения (α - KNO_3 + γ - KNO_3) приведены в таблице 3.4. По сравнению с заданной моделью, наиболее заметные изменения в структуре сформированных в нанопорах кристаллитов γ - KNO_3 произошли в направлении оси c , вдоль которой альтернативно чередуются слои из ионов калия и нитратных

групп: параметр c уменьшился на 0.14 \AA , расстояние между близлежащими слоями K^+ и NO_3^- уменьшилось на 0.16 \AA и стало равным 0.62 \AA , смещение атома азота из плоскости связанных с ним атомов кислорода уменьшилось на 0.26 \AA , вследствие чего нитратная группа стала плоской. Остальные структурные параметры $\gamma\text{-KNO}_3$, также как $\alpha\text{-KNO}_3$ изменились незначительно. Уточненные длины валентных связей N-O в нитратной группе равны $1.242(5) \text{ \AA}$, атомы K координированы девятью атомами O: тремя на расстоянии $2.822(2)$ и шестью - на $3.061(7) \text{ \AA}$; все найденные расстояния находятся в обычных пределах [231].

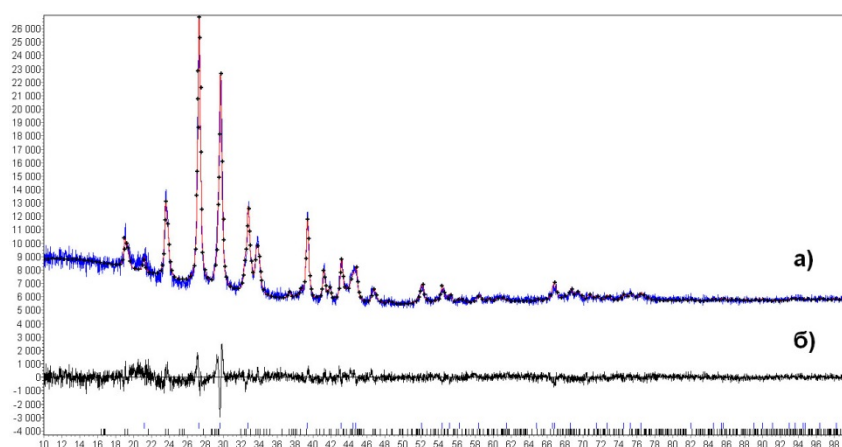


Рисунок 3.14 – Экспериментальная (а-сплошная линия) и расчетная (а-крестики) дифрактограммы НКМ-(МИП-NaKBSi/6) и разность между ними (б).

По данным [231].

Последующая дополнительная термообработка (нагрев до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждение с печью) приводит к увеличению содержания фазы $\gamma\text{-KNO}_3$ в образце НКМ до 86 вес. % (первоначально 66 %) и соответствующему уменьшению доли $\alpha\text{-KNO}_3$ до 14 вес. % (первоначально 34 %). Структура фазы $\gamma\text{-KNO}_3$ после обработки почти не изменилась [231]. Было установлено, что внутри порового пространства нанопористых стекол фаза $\gamma\text{-KNO}_3$ при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении остается стабильной продолжительное время (не менее года).

Таблица 3.4 – Кристаллографические параметры НКМ-(МИП-NaKBSi/6).

Условия обработки	Фаза	Параметры элементарной ячейки			Размер кристаллитов D, нм	Соотношение фаз M, %	Фактор расходимости R _{wp} , %
		a, Å	b, Å	c, Å			
до термообработки	α-KNO ₃	6,43	5,410	9,169	32	34	4,54
	γ-KNO ₃	5,467	5,467	9,020	31	66	
данные из работы [163]	α-KNO ₃	6,436	5,430	9,192	-	-	5,44
данные из работы [164]	γ-KNO ₃	5,487	5,487	9,156	-	-	9,00

Таблица по данным [231, 232]. Прочерк означает отсутствие данных.

3.1.3.2 Электрические свойства нокомпозиционных материалов на основе натриевокалиевоборосиликатных стекол

Результаты, представленные в данном разделе, были частично опубликованы в [229, 233]. Электрическое сопротивление $r_{эфф}$ синтезированных НКМ исследовали по методике, описанной в разделе 2.2.2.3.4.

На рисунке 3.15 приведена типичная для НКМ системы NaKBSi температурная зависимость удельного электрического сопротивления (на примере НКМ-(МИП-NaKBSi/6)). Вид этой зависимости существенно отличается от таковых для исходных ДФС (рисунок 3.5 а) и ПС (рисунок 3.11): в случае НКМ между кривыми в ходе нагрева и охлаждения наблюдается гистерезис, тогда как в случае ДФС и ПС ход этих кривых совпадает. Наблюдаемое отличие свидетельствует о том, что электрические свойства синтезированных композитов зависят от присутствия внедренного допанта.

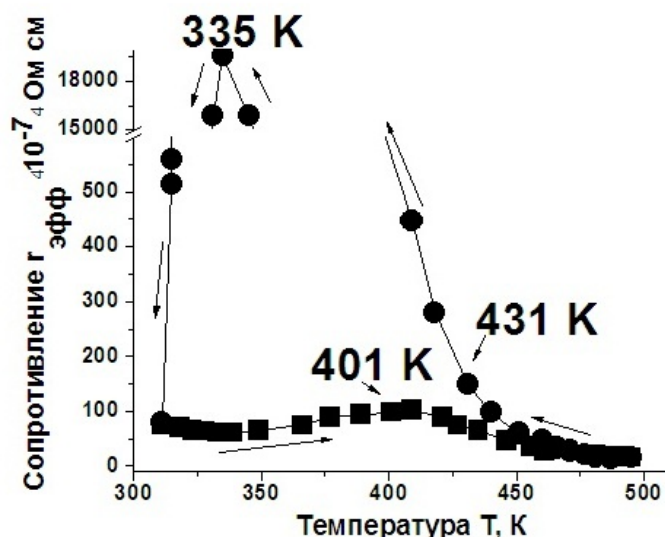


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость электрического сопротивления $r_{эфф}$ НКМ-(МИП-NaKBSi/6) в ходе нагрева образца (квадратики) и его охлаждения (кружки). По данным [229, 233].

Анализ результатов проведен с учетом сведений о фазовых переходах в сегнетоэлектриках [163-165]. Высказано предположение, что экстремум на кривой нагревания ($T \sim 401$ К) обусловлен ФП стабильной при комнатной температуре фазы α - KNO_3 в высокотемпературную фазу β - KNO_3 , который характерен для массивного нитрата калия в данном интервале температур. Изменение наклона на кривой охлаждения происходит при температуре ($T \sim 431$ К), близкой к температуре ФП высокотемпературной фазы β - KNO_3 в метастабильную в массивном материале сегнетоэлектрическую фазу γ - KNO_3 . Экстремум на кривой охлаждения при $T \sim 335$ К, по всей вероятности, связан с ФП фазы γ - KNO_3 в фазу α - KNO_3 и наблюдается при более низкой температуре, чем в массивном материале. Существование указанных кристаллических фаз KNO_3 подтверждено с помощью рентгено-фазового анализа (см. раздел 3.1.3.1). Отмечаемое нами уменьшение температур ФП в композитах, синтезированных путем внедрения сегнетоэлектрика в нанопористые матрицы (средние размеры пор в которых составляют 4 и 7 нм – см. таблицу 2.3), может быть обусловлено проявлением размерного эффекта [6, 7, 147, 148, 167, 169-171]. Электрические свойства синтезированных НКМ в большей степени зависят от свойств допанта, нежели матрицы. Свойства допанта зависят от степени его дисперсности, то есть, в нашем случае, от размеров пор ПС-матриц, на основе которых НКМ были изготовлены. Метастабильная в массивном нитрате калия сегнетоэлектрическая фаза γ - KNO_3 сохраняется в наноструктурированных композитах на основе пористых NaKBSi стекол при комнатной температуре, что было выявлено впервые [231]. Таким образом, в результате проведенного исследования решена одна из основных задач диссертационного исследования, направленного на создание новых наноструктурированных композиционных материалов с сегнетоэлектрическими свойствами, достаточно стабильных при комнатной температуре. Показано, что для решения этой задачи в качестве матриц могут быть успешно использованы диэлектрические нанопористые стекла (размер пор 4-7 нм), синтезированные в диссертационной работе на основе двухфазных стекол оксидной стеклообразующей натриевокалиевоборосиликатной системы.

3.2 Стекла и композиционные материалы на основе системы



3.2.1 Двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла

В диссертационной работе методом варки из шихты с последующей тепловой обработкой (т.о.) были синтезированы двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла –(NaFeBSi ДФС). Всего было синтезировано 5 стекол разных составов, каждое из которых было подвергнуто изотермической выдержке при 550, 650 или 700 °С в течение 130, 10 или 2 ч (в дальнейшем 550/130, 650/10 или 700/2) соответственно для фазового разделения. Подробно процедура синтеза описана в разделе 2.2.1.1. Составы полученных ДФС по синтезу и анализу, выполненному по стандартным методикам, представлены в таблице 2.2. Данные элементного энергодисперсионного анализа стекол приведены в разделе 3.2.1.1.

Были исследованы структура и свойства (оптические, электрические, химическая устойчивость, плотность) двухфазных NaFeBSi стекол в зависимости от их состава. Описание методов исследования ДФС приведено в главе 2.

Необходимо отметить, что ДФС NaFeBSi/1, NaFeBSi/2 и NaFeBSi/3, а также ПС из стекла NaFeBSi/2, синтезированные автором диссертационной работы в рамках проекта РФФИ № 11-03-00747а (2011-2013 г.г.), были использованы коллегами из ФТИ РАН для исследования с помощью методов магнитно-силовой микроскопии, дифракции нейтронов и др. [234-238], а также для получения композиционных материалов [239, 240] Однако, обсуждение полученных результатов выходит за рамки диссертационной работы, поэтому они не приводятся.

3.2.1.1 Структура двухфазных $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекол

Результаты, представленные в данном разделе, были частично опубликованы в [241-243].

Структуру двухфазных NaBSiFe стекол исследовали при помощи методов ПЭМ, РФА описанных в разделе 2.2.2.2. О распределении компонентов в стекле судили по данным ЭДС (см. раздел 2.2.2.1).

Результаты электронномикроскопического исследования синтезированных NaFeBSi стекол (рисунки 3.16 – 3.18) показывают, что все стекла после тепловой обработки имеют двухфазную ликвационную структуру и содержат включения, интерпретированные нами как агломераты частиц железосодержащей фазы. Форма указанных агломератов различна в зависимости от состава стекла и режима его тепловой обработки, например, в виде сферолитов (рисунок 3.16 б, в, д) или дендритов (рисунок 3.16 а, г). Так, стекло NaFeBSi/1, термообработанное по режиму 550/130, имеет двухфазную структуру, внутри которой хорошо различимы редко расположенные большие области железосодержащей фазы (рис. 3.17 а). В результате т.о. данного стекла при более высоких температурах 650 °С и 700 °С размер железосодержащей фазы уменьшается и ее распределение по объему стекла становится более равномерным (рисунки 3.17 б и в соответственно). Аналогичную картину при повышении температуры т.о. можно отметить и для стекла NaFeBSi/2 (рисунок 3.18). Данные, представленные на рисунке 3.18 также демонстрируют формирование ликвационной структуры ДФС в зависимости от режима т.о.: после отжига в стекле сформирована капельно-матричная структура (рисунок 3.18 а), а после дополнительной т.о. по режиму 550/130 – двухкаркасная структура (рисунок 3.18 б).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при одном и том же режиме т.о. на размер агломератов железосодержащей фазы в исследованных ДФС оказывает влияние молярное соотношение компонентов в исходном NaFeBSi стекле. Например, для режима т.о. 550/130 установлено, что увеличению

размеров агломератов способствует увеличению содержания железа в стекле, а также введение оксида железа в шихту за счет оксида кремния, а не оксида бора (рисунок 3.16).

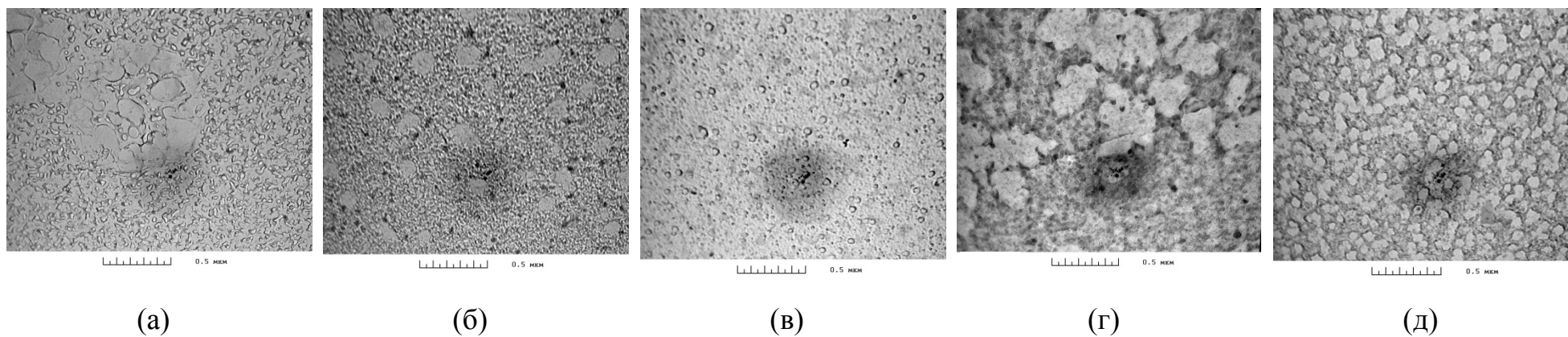


Рисунок 3.16 – Электронномикроскопические фотографии двухфазных NaFeBSi стекол, режим термической обработки 550/130: (а) NaFeBSi/1, (б) NaFeBSi/2, (в) NaFeBSi/3, (г) NaFeBSi/4, (д) NaFeBSi/5.

По данным [241-243].

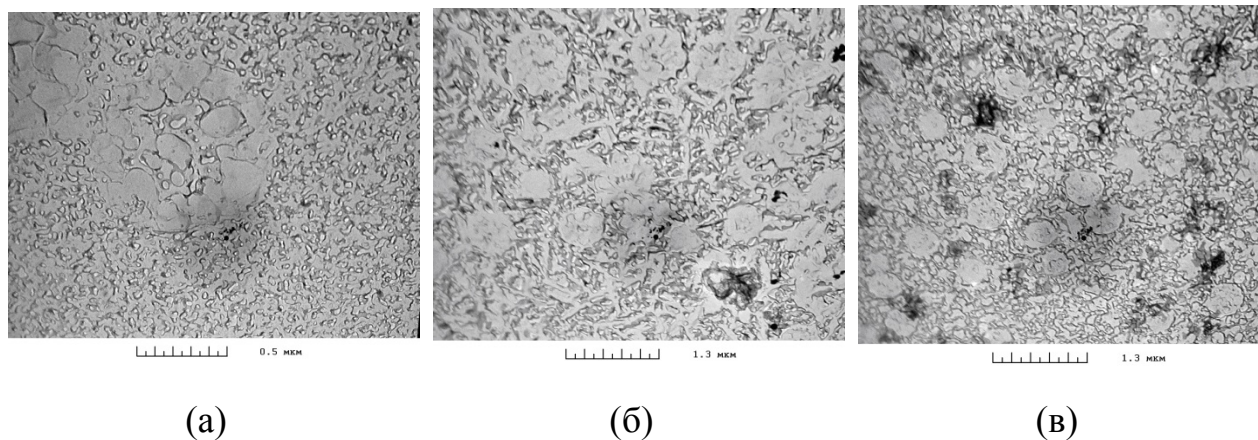


Рисунок 3.17 – Электронномикроскопические фотографии стекла NaFeBSi/1, термообработанного по режимам $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$: (а) 550/130; (б) 650/10; (в) 700/2.

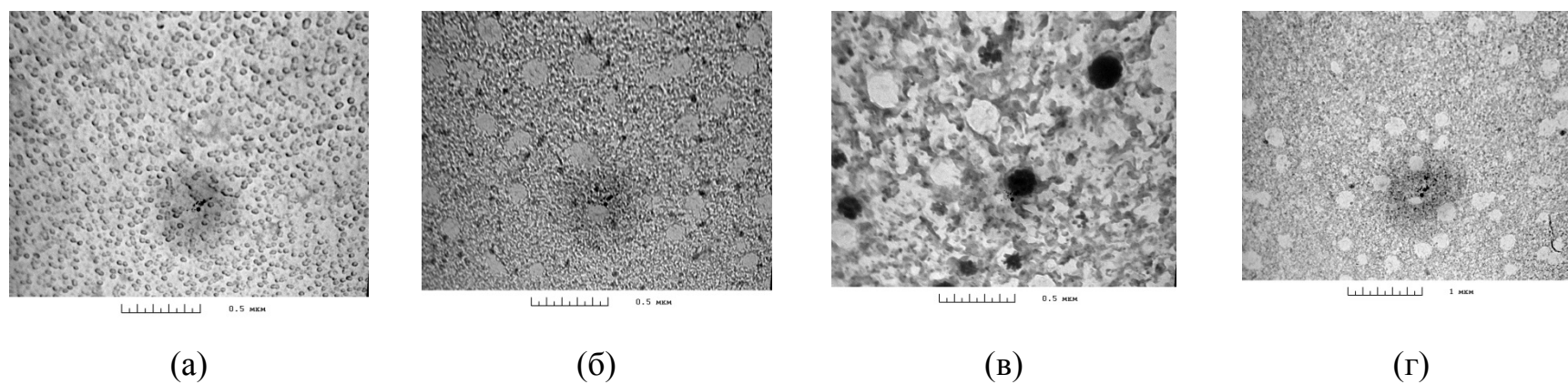


Рисунок 3.18 – Электронномикроскопические фотографии стекла NaFeBSi/2, термообработанного по режимам $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$: (а) отжиг, (б) 550/130; (в) 650/10; (г) 700/2. По данным [241-243]

На рисунке 3.19 а представлены результаты рентгенодифракционного исследования двухфазных NaFeBSi стекол, термообработанных по режиму 550/130. Из дифрактограмм видно, что введенный в стекла при варке оксид железа III кристаллизуется в виде магнетита (Fe_3O_4). В ДФС NaFeBSi/1 магнетита содержится больше, чем в других образцах, что объясняется большим содержанием оксидов железа в этом стекле (таблица 2.2) В общем случае гематит (Fe_2O_3), если и присутствует в образцах, то только в следовых количествах, а в образце NaFeBSi/1 отсутствуют даже его следы. По отношению к кристаллическим фазам кремнезема (α -кварц, кристобалит) исследованные стекла рентгеноаморфны.

На примере ДФС NaFeBSi/2 (рисунок 3.19 б) показано, что магнетит Fe_3O_4 присутствует уже в исходных (отожженных, до проведения специальной термообработки) стеклах системы NaFeBSi, а также во всех синтезированных ДФС (то есть, при всех выбранных режимах т.о.).

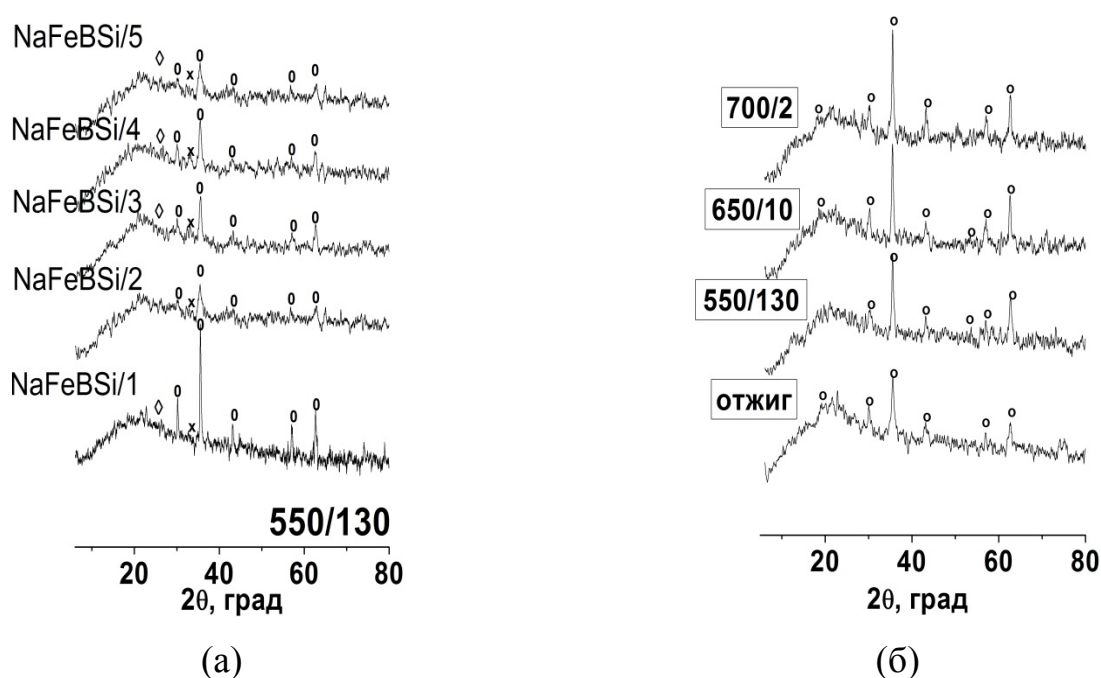


Рисунок 3.19 – Типичные дифрактограммы исследованных двухфазных NaFeBSi стекол: (а) термообработка при 550 °С 130 ч; (б) двухфазное стекло NaFeBSi/2.

Фазы: 0 – магнетит (Fe_3O_4), x – гематит (Fe_2O_3), \diamond - кварц (SiO_2).

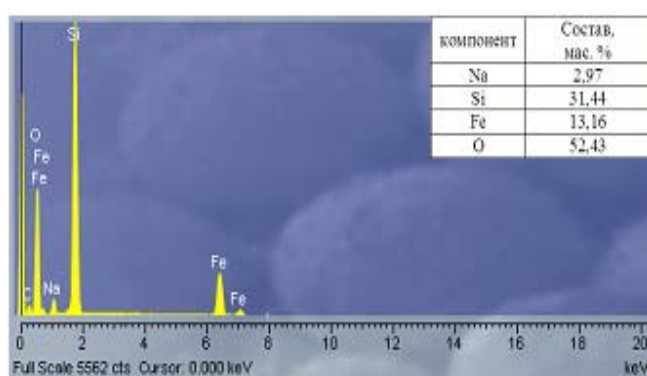
По данным [241-243].

Размеры частиц магнетита, определенные для каждого двухфазного стекла по главному пику дифрактограммы по известному уравнению Шеррера, приведены в таблице 3.5.

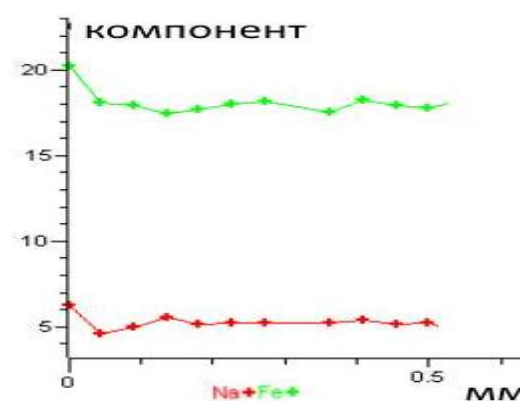
Таблица 3.5 – Размер частиц магнетита двухфазных NaFeBSi стекол, термическая обработка согласно режиму 550/130.

Обозначение двухфазных стекол	Размер частиц Fe_3O_4 , нм
NaFeBSi/1	28
NaFeBSi/2	9
NaFeBSi/3	14
NaFeBSi/4	13
NaFeBSi/5	9

Результаты исследования двухфазных NaFeBSi стекол методом ЭДС (рисунок 3.20) показывают, что по компонентам стекла достаточно равномерно распределены по объему образца.



(а)



(б)

Рисунок 3.20 – Типичный ЭДС спектр (а) и концентрационные профили натрия и железа (б) в образце двухфазного NaFeBSi/2 стекла (тепловая обработка по режиму 550/130).

Таким образом, исследования структуры синтезированных NaFeBSi стекол показали, что все они после термической обработки обладают двухфазной ликвационной структурой и содержат включения железосодержащей фазы, форма и размер агломератов которой зависят от количества железа в стекле и режима тепловой обработки стекол. Железо располагается равномерно в объеме стекла и кристаллизуется в стекле в виде магнетита (Fe_3O_4), размер кристаллитов которого составляет 9 – 28 нм.

3.2.1.2 Свойства двухфазных $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекол

3.2.1.2.1 Плотность

Результаты определения плотности (ρ) двухфазных NaFeBSi стекол методом гидростатического взвешивания в воде (см. раздел 2.2.2.3.1), приведены в таблице 2.2.

Исследования показали, что плотность двухфазных NaFeBSi стекол не зависит от режима тепловой обработки, что отмечалось нами ранее и при исследовании трехкомпонентных NaBSi стекол. Сравнение значений ρ двухфазных NaFeBSi стекол со значениями плотности двухфазного натриевоборосиликатного стекла без добавки железа (каковым является, например, стекло NaKBSi/6) (таблица 2.1), показывает, что введение железа в состав однозначно приводит к увеличению плотности стекла. Сравнение значений ρ изученных двухфазных NaFeBSi стекол между собой показывает, что при прочих равных условиях с увеличением содержания железа в стеклах их плотность увеличивается. При введении оксида железа в шихту за счет оксида

бора (то есть, в случае стекол с бóльшим содержанием кремнезема) увеличение плотности более значительно.

3.2.1.2.2 Спектрально-оптические свойства

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в [80, 244].

Двухфазные NaFeBSi стекла были исследованы методами оптической спектроскопии в видимом спектральном диапазоне и средней ИК области, согласно методикам, описанным в разделе 2.2.2.3.3.

На рисунке 3.21 а приведен типичный спектр пропускания τ двухфазных NaFeBSi стекол в средней ИК-области на примере NaFeBSi/2. Полосы τ , расположенные в областях $4000 - 2000 \text{ см}^{-1}$ и $1750-1600 \text{ см}^{-1}$ (положение экстремумов: 3848-3840, 3764-3856, 3680-3672, 3440-3432, 3084-3076, 2932-2928, 2868-2864, 2480-2472, 2356-2348, 2240-2230, 2044-2038, 1732-1728, 1628-1624) относятся к колебаниям воды и гидроксильных групп (см. обзоры в [219, 220]).

Широкая полоса пропускания с минимумом $1048-1044 \text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием тетраэдров $[\text{SiO}_{4/2}]$ [79, 221]. Широкую полосу в области $600-400 \text{ см}^{-1}$, состоящую из нескольких экстремумов ($580, 500, 464-460, 420-416 \text{ см}^{-1}$), можно отнести к деформационным колебаниям связей Si-O [79] и присутствию Si-O-Si мостиков [222].

Четко выраженная полоса с минимумом в области $1456-1452 \text{ см}^{-1}$, по всей вероятности, связана с присутствием в стеклах трехкоординированного бора, поскольку полосы, характерные для групп $[\text{BO}_{3/2}]$, располагаются в области $1500-1200 \text{ см}^{-1}$ [223]. Наличие в спектрах τ полосы при $848-844 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлено присутствием структурных группировок $[\text{BO}_{4/2}]$, для которых характерны колебания в области $1200-800 \text{ см}^{-1}$ [223]. Следует отметить, что

полосу с минимумом $848\text{-}844\text{ см}^{-1}$ можно также отнести к колебаниям групп $[\text{FeO}_{4/2}]$ [245].

Появление в двухфазных NaFeBSi стеклах дополнительной небольшой полосы $1296\text{-}1292\text{ см}^{-1}$, соотносимой с тригональной борокислородной группой [246], может свидетельствовать об увеличении относительной доли трехкоординированного бора в стекле вследствие проявления железоборного координационного эффекта [90].

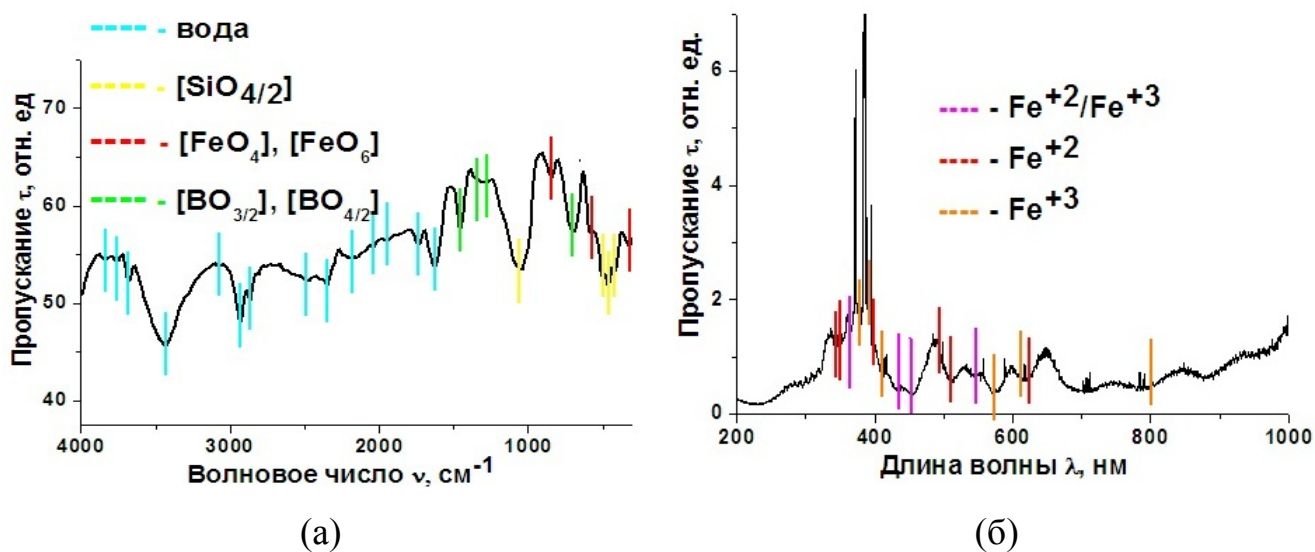


Рисунок 3.21 – Типичные спектральные зависимости пропускания двухфазных NaFeBSi стекол (на примере NaFeBSi/2) в: средней ИК- (а), видимой (б) областях спектра. По данным [80, 244].

Из рисунка 3.21 а видно, что в спектре присутствуют небольшие полосы с минимумами около 612 см^{-1} и 324 см^{-1} , которые в соответствии с [79] можно отнести к колебаниям катионов железа Fe^{3+} в тетраэдрической $[\text{FeO}_4]$ и октаэдрической $[\text{FeO}_6]$ координации соответственно. Полоса при 580 см^{-1} на спектральных зависимостях τ может быть связана как с присутствием в них магнетита $[\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4]$, так и с колебаниями кремневокислородных мостиков Si–O–Si [222] из-за одновременного присутствия в стеклах оксидов кремния и железа. Помимо указанных, спектре ДФС присутствует неширокая

полоса с минимумом 692 см^{-1} , характерная по данным [219] для колебаний Н–О–(Fe).

На рисунке 3.21 б приведены результаты исследования пропускания τ двухфазного стекла NaFeBSi/2 в диапазоне длин волн $\lambda = 190 - 1100 \text{ нм}$. Приведенный спектр является типичным для всех исследованных двухфазных NaFeBSi стекол. При сравнении этого спектра с аналогичным спектром τ NaBSi стекла без железа (рисунок 3.4 а) видно, что введение железа в NaBSi стекло приводит к существенному изменению вида спектральных зависимостей, свидетельствующему о резком уменьшении пропускания ДФС в видимой области, что прежде всего может быть обусловлено поглощением и рассеянием на кластерах железосодержащей фазы. При этом на спектре железосодержащего ДФС наблюдаются некоторые характерные полосы. На спектральной зависимости τ наблюдаются различные по ширине и интенсивности полосы вблизи 345, 350, 395, 510 и 620 нм, которые по данным [247, 248] можно приписать Fe^{+2} . Для полосы 510 нм уточнено, что железо находится в октаэдрической координации.

К колебаниям, характерным для Fe^{+3} , можно отнести узкие четко выраженные полосы вблизи 378 [248], 392 [247], 410 [247, 248], 793 [249] нм и широкие полосы вблизи 570 и 606 нм [247]. Для полос при 392, 410 и 570 нм уточнено, что железо находится в октаэдрической координации.

При этом одну четко выраженную полосу при 365 нм и три достаточно широких полосы вблизи 434, 454 и 543 нм, исходя из разных литературных данных [247, 248, 250], одновременно можно отнести к колебаниям и катионов Fe^{+2} , и катионов Fe^{+3} , находящихся как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации. Эту неоднозначность можно объяснить тем, что колебания, отражающиеся на спектральных зависимостях в виде полос пропускания, происходят на указанных длинах волн при переходе железа из одного валентного состояния в другое [251, 252].

Таким образом, в результате спектрально-оптического исследования двухфазных NaFeBSi стекол было установлено, что помимо воды, гидроксильных групп и структурных группировок $[\text{SiO}_{4/2}]$, $[\text{BO}_{3/2}]$ и $[\text{BO}_{4/2}]$, в синтезированных

объектах присутствуют координационные группы двух типов $[\text{FeO}_4]$ и $[\text{FeO}_6]$, которые образованы железом с разной степенью окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} .

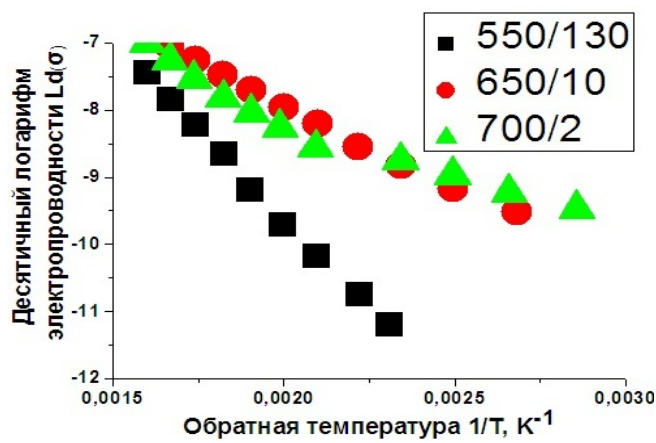
3.2.1.2.3 Электрические свойства

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в [253].

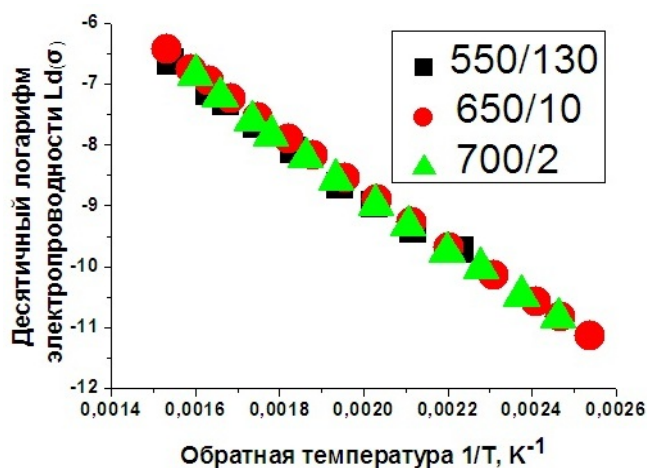
В диссертационной работе исследовали электропроводность (σ) и энергию активации электропроводности (E_a) двухфазных NaFeBSi стекол по методикам, описанным в разделе 2.2.2.3.4

На рисунке 3.22 приведены температурные зависимости σ двухфазных NaFeBSi стекол в области температур от комнатной до ~ 700 К для каждого из выбранных режимов термообработки. Необходимо отметить, что для стекла NaFeBSi/4 (рисунок 3.22 г), зависимости σ образцов, термообработанных по режимам 650/10 и 700/2, не представлены, так как проведение измерений оказалось невозможным из-за расслаивания образцов на этапе механической обработки, что, по всей вероятности, связано с кристаллизацией образца.

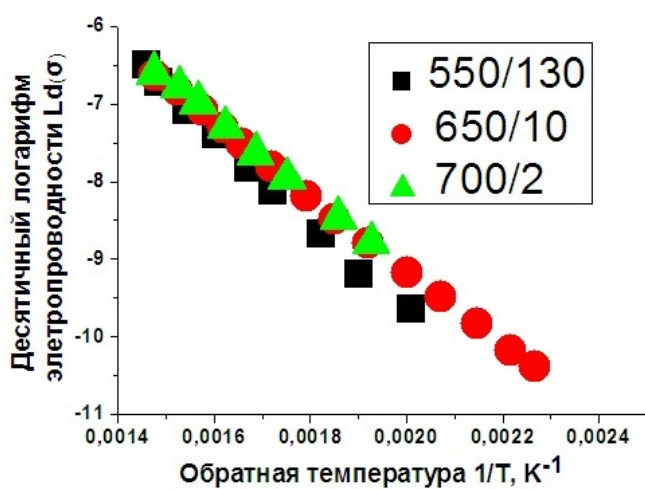
Температурные зависимости σ синтезированных сеткол имеют вид, типичный для силикатных стекол, а также для NaFeBSi-стекол других составов [9], и характеризуются монотонностью, отсутствием экстремумов, совпадением хода нагрева и охлаждения; Судя по полученным значениям σ , двухфазные NaFeBSi стекла, являются типичными диэлектриками и демонстрируют при комнатной температуре значения электропроводности порядка $\sim 5 \cdot 10^{-12}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$). Далее по мере нагревания образца, σ снижается вплоть до $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) в области температур близких к T_g .



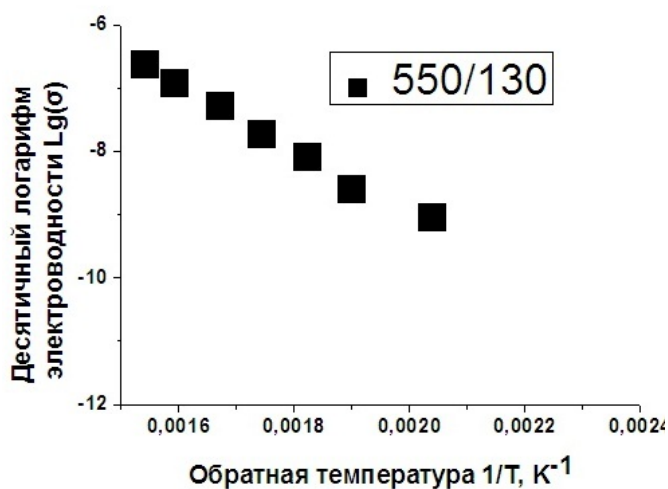
(а)



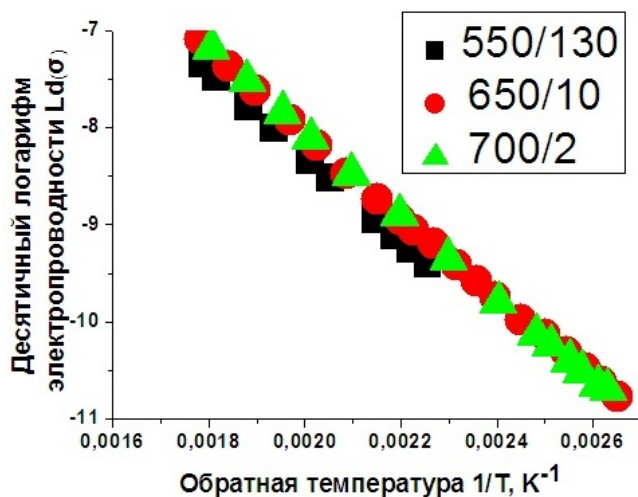
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунок 3.22 – Температурные зависимости электропроводности σ двухфазных NaFeBSi стекол: (а) NaFeBSi/1; (б) NaFeBSi/2; (в) NaFeBSi/3; (г) NaFeBSi/4; (д) NaFeBSi/5. Символами обозначены точки на кривых для различных режимов термической обработки: квадраты - 550/130; кружочки - 650/10; треугольники - 700/2.

По данным [253].

Таблица 3.6 – Энергия активации электропроводности
двухфазных NaFeBSi стекол

Обозначение двухфазных стекол	Режим термической обработки	Энергия активации E_a ,		
		кДж	эВ	ккал
NaFeBSi/1	550/130	101±1,8	1,05±0,02	24±0,4
NaFeBSi/1	650/10	47±1,1	0,49±0,01	11±0,3
NaFeBSi/1	700/2	35±2,8	0,37±0,03	8±0,7
NaFeBSi/2	550/130	87±2,2	0,90±0,02	20±0,25
NaFeBSi/2	650/10	88±0,7	0,92±0,007	21±0,16
NaFeBSi/2	700/2	87±1,3	0,90±0,01	20±0,3
NaFeBSi/3	550/130	110±2,1	1,14±0,02	26±0,5
NaFeBSi/3	650/10	91±0,6	0,95±0,006	22±0,1
NaFeBSi/3	700/2	94±1,4	0,98±0,01	22±0,3
NaFeBSi/4	550/130	95±4	0,99±0,04	23±0,9
NaFeBSi/5	550/130	83±0,3	0,87±0,003	20±0,08
NaFeBSi/5	650/10	80±0,5	0,83±0,005	19±0,1
NaFeBSi/5	700/2	82±0,4	0,84±0,004	19±0,1

Значения E_a двухфазных NaFeBSi стекол (таблица 3.6) в сопоставлении с величинами предэкспоненциального множителя из уравнения (2.9), согласно методике [41], свидетельствуют об ионном типе проводимости у всех образцов, за исключением двух образцов стекла NaFeBSi/1, термообработанных по режимам 650/10 и 700/2, для которых значения E_a находятся между значениями, характерными для ионной и электронной проводимости, что было обнаружено для двухфазных NaFeBSi стекол впервые. Возможно, из-за большого количества железа в составе стекла (таблица 2.2) и более высокой температуры т.о. (что привело к формированию сравнительно небольших и равномерно распределенных по объему стекла областей железосодержащей фазы с возможностью

возникновения контакта между ними) (рисунок 3.17 б, в), тип проводимости изменяется от ионного к смешанному ионно-электронному. Косвенно это подтверждается изменением угла наклона температурных зависимостей σ для режимов термообработки 650/10 и 700/2 (рисунок 3.22 а).

Сравнение между собой температурных зависимостей электропроводности для разныхДФС системы NaFeBSi, термообработанных по одному и тому же режиму (рисунок 3.23) показывает, что увеличение доли B_2O_3 в стеклах приводит к снижению σ .

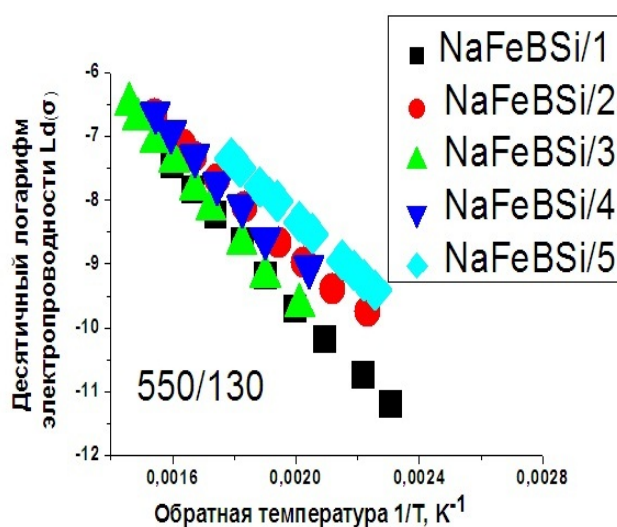


Рисунок 3.23 – Температурные зависимости электропроводности σ двухфазных NaFeBSi стекол, термообработанных по режиму 550/130. Стекла обозначены: квадраты – NaFeBSi/1; кружки – NaFeBSi/2; треугольники – NaFeBSi/3; перевернутые треугольники – NaFeBSi/4; ромбы - NaFeBSi /5.

3.2.1.2.4 Химическая устойчивость

Результаты, представленные в данном разделе, были частично опубликованы в [254-256]. Исследование химической устойчивости двухфазных NaFeBSi стекол в растворах кислот проведено на примере стекла NaFeBSi/2,

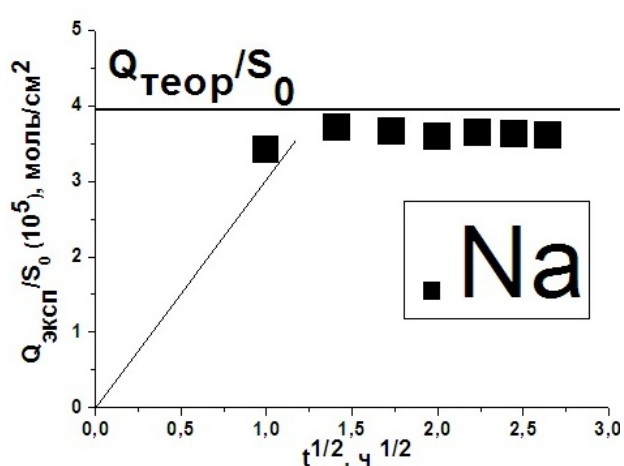
термообработанного по режиму 550/130 в соответствии с методиками, описанными в разделе 2.2.2.3.2.

Результаты экспериментального определения количества компонентов ДФС, перешедших из стекла в выщелачивающий раствор, приведены на рисунке 3.24 и в таблице 3.7.

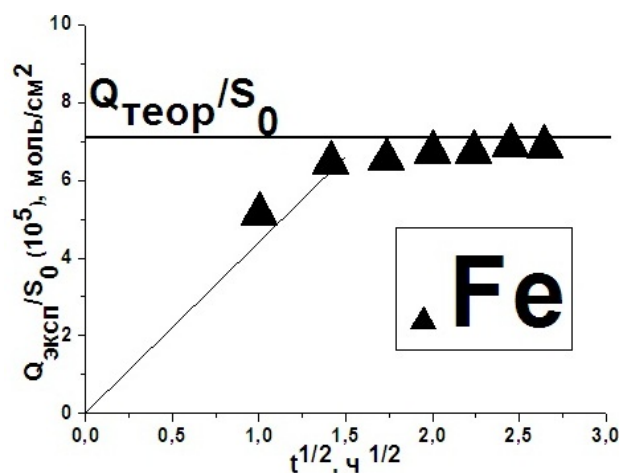
Исследование проводили в ходе выщелачивания 4-х параллельных образцов ДФС размером $10 \times 10 \times 0.5 \text{ мм}^3$ (общий вес 0,4996 г) в 500 мл 3М HCl при кипячении. Отношение площади поверхности образцов к объему выщелачивающего раствора (S_0/V) составляло в начале эксперимента $0,0176 \text{ см}^{-1}$.

Установлено, что характер извлечения Na_2O , B_2O_3 и SiO_2 из изученного железосодержащего ДФС аналогичен выходу этих компонентов из химически нестойкой фазы NaBSi стекол без железа. Значения $Q_{\text{эксп}}/S_0$ сопоставлены с теоретически возможным выходом $Q_{\text{т.в}}/S_0$ (таблица 3.7).

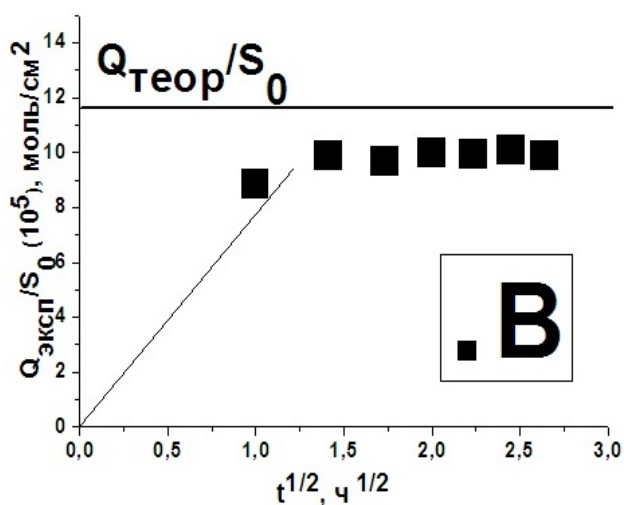
Судя по скорости извлечения Na_2O (рисунок 3.24 а), которое осуществляется за счет процессов ионного обмена катионов из стекла и раствора [13], для сквозного выщелачивания образцов толщиной 0.5 мм достаточно 2 ч. При этом для B_2O_3 (рисунок 3.24 в) величины $(Q/S_0)_{\text{эксп}} < (Q/S_0)_{\text{теор}}$, что может быть обусловлено частичным присутствием его в кремнеземной фазе стекла, либо неполным его извлечением из химически нестойкой фазы стекла вследствие переосаждения в порах [13]. Как и следовало ожидать, кремнезем, составляющий основу химически стойкого каркаса стекла, практически не переходит из стекла в выщелачивающий раствор (рисунок 3.24 г), что обеспечивает возможность получения ПС с сохранением первоначальных геометрических размеров образца, то есть «выживаемых» ПС. Количество извлеченного железа составляет более 90 % (в пересчете на $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{вал})}$) от содержания в стекле (рисунок 3.24 б) уже после 2 часов от начала процесса выщелачивания. При выдерживании выщелоченного стекла в кислоте, например, в течение 6 ч, выход $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{вал})}$ немного увеличивается (до ~ 96 %), возможно, за счет извлечения железа из агломератов (см. рисунки 3.16, 3.18, 3.29). При более длительной кислотной обработке кинетические зависимости выходят на плато.



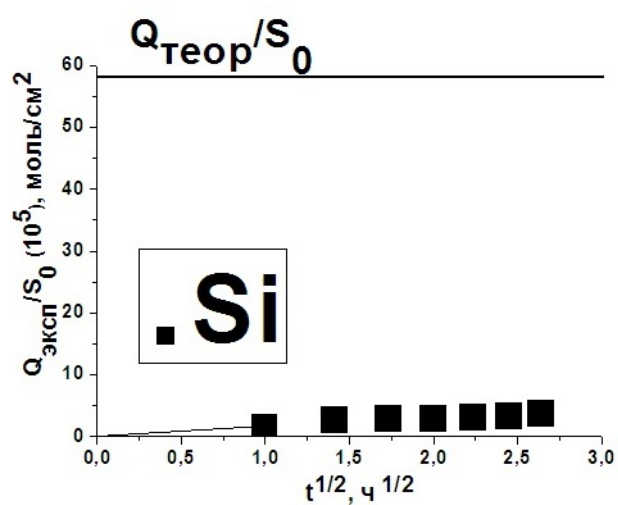
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.24 – Зависимости количества молей компонентов стекла, перешедших с единицы поверхности образцов двухфазного NaFeBSi/2 стекла в 3М раствор HCl при кипячении, от корня квадратного из времени выщелачивания. Компоненты стекла: (а) Na₂O; (б) Fe₂O₃; (в) B₂O₃; (г) SiO₂. Линия, параллельная оси абсцисс - теоретически возможный (100 %) выход компонента стекла в выщелачивающий раствор с единицы поверхности образца. По данным [254, 255].

В результате исследований были получены микропористые стекла МИП-NaFeBSi/2 (таблица 2.3), которые обладают следующими параметрами порового пространства: пористость (W) ~ 0,24 см³/г (0,34 см³/см³); кажущаяся плотность (ρ_{каж}) ~ 1,710 г/см³; удельная поверхность S_{уд} ~ 88 м²/г; средний диаметр пор D ~ 5,0 нм.

Таблица 3.7 – Теоретически возможное ($Q_{т.в}$) и экспериментально определенное ($Q_{эксп}$) количество ($Q \cdot 10^5$) компонентов двухфазного стекла NaFeBSi/2 (термообработка по режиму 550/130), перешедших с единицы поверхности (S_0) образца в 3М раствор HCl за 7 часов при кипячении

Время t, ч	Компоненты стекла											
	Na ₂ O			B ₂ O ₃			SiO ₂			Fe ₂ O _{3(вал)}		
	$Q_{т.в}/S_0$, МОЛЬ/ см ²	$Q_{эксп.}/S$ 0, МОЛЬ/ см ²	$Q_{эксп.}/S_0$ / $Q_{т.в}/S_0$, %	$Q_{т.в}/S_0$, МОЛЬ/ см ²	$Q_{эксп.}/S$ 0, МОЛЬ/ см ²	$Q_{эксп.}/S_0$ / $Q_{т.в}/S_0$, %	$Q_{т.в}/S_0$, МОЛЬ/ см ²	$Q_{эксп.}/S$ 0, МОЛЬ/ см ²	$Q_{эксп.}/S_0$ / $Q_{т.в}/S_0$, %	$Q_{т.в}/S_0$, МОЛЬ/ см ²	$Q_{эксп.}/S$ 0, МОЛЬ/ см ²	$Q_{эксп.}/S_0$ / $Q_{т.в}/S_0$, %
1	3,96	3,4	86	11,67	8,8	75	58,31	1,3	2	7,08	5,1	72
2		3,7	93		9,8	84		2,4	4		6,4	90
3		3,6	91		9,7	83		2,7	4		6,5	92
4		3,6	91		9,9	85		2,8	4		6,7	94
5		3,6	91		9,9	85		2,9	5		6,7	94
6		3,6	91		10,0	86		3,1	5		6,8	97
7		3,6	91		9,9	85		3,5	6		6,9	96

На рисунке 3.25 приведены кинетические зависимости, показывающие увеличение толщины пористого слоя h_p , образовавшегося в ходе выщелачивания ДФС NaFeBSi/2, которые были рассчитаны по выходу компонентов из стекла в выщелачивающий раствор. Отмечено, что уже в первый час от начала процесса происходит интенсивное выщелачивание ДФС. Видно, что расчет толщины пористого слоя по количеству натрия и железа, извлеченных из стекла за одинаковое время выщелачивания, дает сравнимые значения h_p , что согласуется с представлением о преимущественном формировании структурных групп $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]\text{Na}^+$ в железосодержащих NaBSi стеклах (см. раздел 1.1.4). В случае B_2O_3 значения h_p не достигают значения 0,25 мм (когда произошло бы смыкание слоев ПС при толщине образца 0,5 мм), что может быть обусловлено частичным присутствием его в кремнеземной фазе стекла, либо неполным его извлечением из химически нестойкой фазы стекла вследствие переосаждения в порах, как было отмечено при обсуждении рисунка 3.24 и о чем свидетельствуют данные по составу ПС (таблица 2.3).

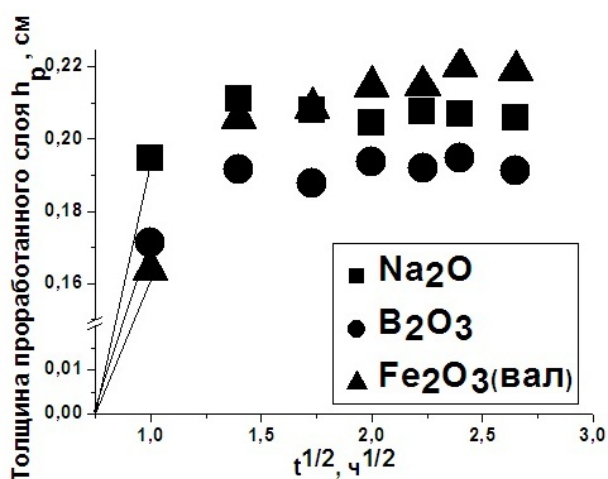


Рисунок 3.25 – Зависимости толщины проработанного слоя h_p , рассчитанные по выходу компонентов ДФС NaFeBSi /2 в 3 М раствор HCl при кипячении, от корня квадратного из времени выщелачивания.

Значками обозначены компоненты стекла: квадратами - Na_2O ; кружками - B_2O_3 ; треугольниками - Fe_2O_3 .

Более детальный анализ кинетических зависимостей с точки зрения состава сосуществующих фаз в NaFeBSi ДФС в настоящее время не представляется возможным ввиду отсутствия диаграммы состояния рассматриваемой четырехкомпонентной стеклообразующей системы.

Результаты исследования химической устойчивости двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол были использованы при получении из них пористых стекол (см. раздел 3.2.2).

3.2.2 Пористые стекла на основе двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол

В результате проведенного исследования ликвационной структуры и свойств двухфазных NaFeBSi стекол был выбран оптимальный состав NaFeBSi/2 (таблица 2.2) и режим его тепловой обработки (550/130) для получения железосодержащих нанопористых стекол двух типов (МИП и МАП) (таблица 2.3) в форме пластин по методике, подробно описанной в разделе 2.2.1.2. Получен патент РФ [187].

Были исследованы структура ПС (методами ПЭМ, РФА, ЭДС и БЭТ) и свойства (спектрально-оптические, электрические, магнитные). Описание методов исследования приведено в главе 2.

3.2.2.1. Структура пористых стекол

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в [241-243, 256-259]. Методы исследования структуры пористых стекол описаны в разделе 2.2.2.2.

Пластины пористого стекла типа МИП из двухфазного стекла NaFeBSi/2 были получены в результате сквозного выщелачивания ДФС в растворе HNO₃, как подробно описано в разделе 3.2.1.2.4. Для получения ПС МАП проводили дополнительную обработку ПС МИП в 0,5 М растворе КОН при 20 °С в зависимости от соотношения площади поверхности образцов к объему раствора $S_0/V_{p-ра}$ (0,03 см⁻¹ либо 0,007 см⁻¹) и длительности щелочной обработки образцов (в течение 1; 2; 2,5; 4 или 6 часов) с принудительным перемешиванием (см. раздел 2.2.1.2). Результаты исследования химической устойчивости МИП-(NaFeBSi/2) в щелочном растворе представлены на рисунке 3.26.

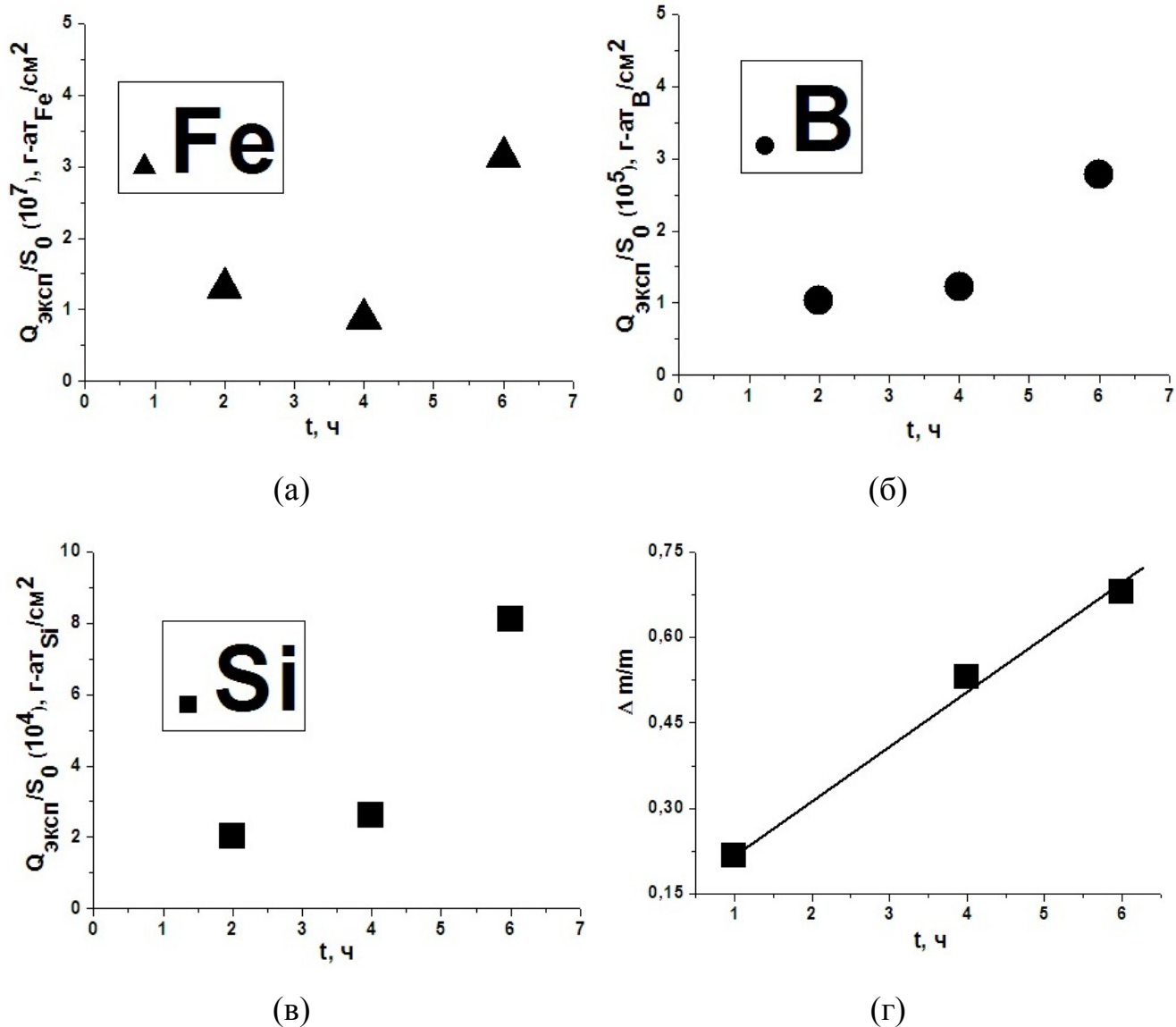


Рисунок 3.26 – Зависимости количества граммов-атомов компонентов, перешедших с единицы поверхности образцов МИП-(NaFeBSi/2) в раствор 0,5М КОН при комнатной температуре, (а – в) и потери массы образцов (г) от времени травления. Компоненты стекла: Fe₂O₃ (а); В₂O₃ (б); SiO₂ (в). Отношение площади поверхности образцов к объему выщелачивающего раствора составляло 0,007 см⁻¹. По данным [256].

Из рисунка 3.26 (а-в) видно что в процессе щелочного травления пластин ПС МИП в течение 6 часов в основном извлекается вторичный кремнезем. При этом масса образцов существенно уменьшается (рисунок 3.26 г).

Параметры структуры порового пространства ПС МИП и МАП приведены в таблице 2.3 (время щелочного травления МИП ПС 2,5 ч) и в таблице 3.8 (разное время щелочного травления МИП ПС), а химические составы ПС обоих типов – в таблицах 2.3 и 3.9.

Таблица 3.8 – Параметры порового пространства пористых стекол типа МАП- (NaFeBSi/2)

Время травления t, ч	Пористость W,		Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Средний диаметр пор D, нм
	см ³ /г	см ³ / см ³			
$S_0/V \sim 0,007 \text{ см}^{-1}$					
1	0,26	0,36	1,534	29,1	26,5
4	0,74	0,62	0,806	71,9	43,5
6	1,19	0,72	0,630	81,9	55
$S_0/V \sim 0,03 \text{ см}^{-1}$					
2	0,47	0,50	1,145	45,4	36,5
4	0,56	0,55	0,945	62,4	38,5
6	0,85	0,65	0,792	86,1	42,4

Таблица 3.9 – Составы пористых стекол МАП-(NaFeBSi/2), полученных в результате разного по длительности щелочного травления МИП-(NaFeBSi/2) при $S_0/V \sim 0,007 \text{ см}^{-1}$.

Время травления t, ч	Состав стекла по анализу, мас. %			
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ (вал.)
0	0,73	4,97	91,65	2,69
2,5	0,89	5,28	80,89	13,23
6	-	-	71,16	13,49

Анализ полученных данных показал, что, как и следовало ожидать, для стекла МИП-(NaFeBSi/2) характерны меньшие значения пористости и среднего диаметра и бóльшие величины удельной поверхности пор и кажущейся плотности по сравнению с ПС МАП. Увеличение среднего диаметра пор и общей пористости образцов ПС МАП по сравнению с ПС МИП обусловлено извлечением вторичного кремнезема в щелочной раствор, о чем говорит уменьшение относительного содержания SiO₂ в ПС МАП при увеличении времени контакта железосодержащего ПС МИП с раствором КОН (таблица 3.9). При этом ожидаемо увеличивается пористость и уменьшается кажущаяся

плотность получаемых ПС МАП (таблица 3.8). Однако значения $S_{уд}$ при этом также увеличиваются, в отличие от щелочного травления ПС МИП из NaBSi стекол без железа (раздел 3.1.1.2.4), что может быть обусловлено образованием дополнительных пустот при разрушении железосодержащих агломератов (рисунки 3.16, 3.18).

Обнаружено, что на параметры структуры ПС МАП оказывает влияние отношение площади поверхности образцов к объему щелочного раствора, а именно, при прочих равных условиях, уменьшение $S_0/V_{p-ра}$ приводит к получению ПС МАП с бóльшими размерами пор и меньшей величиной кажущейся плотности (таблица 3.8), а при определенном времени щелочного травления – к формированию бимодальной структуры порового пространства (таблица 2.3).

Результаты электронномикроскопического исследования ПС, выполненного с помощью ПЭМ и СЭМ, приведены на рисунках 3.27 и 3.28 соответственно. Видно, что в образцах ПС (после сквозного химического травления ДФС) на фоне нанопористой структуры, образованной освободившимися ликвационными каналами, сохраняются следы агломератов железосодержащей фазы, наблюдавшиеся ранее в исходном ДФС NaFeBSi/2 (рисунок 3.16 б).

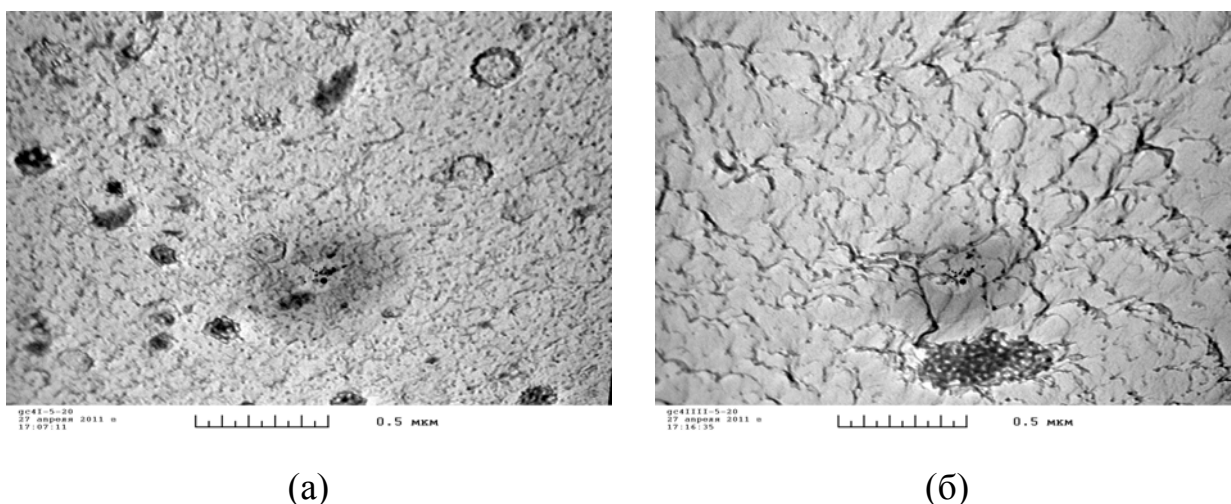


Рисунок 3.27 – Электронномикроскопические фотографии пористых стекол: (а) - МИП-(NaFeBSi/2); (б) МАП-(NaFeBSi/2), полученного за время щелочного травления ПС МИП в течение 2,5 ч).

По данным [241-243, 257, 258]

Анализ электронных микрофотографий исследованного МИП-(NaFeBSi/2), полученных методом ПЭМ (рисунок 3.27 а) и СЭМ (рисунок 3.28), показал, что в структуре ПС наблюдаются «кратеры», которые могли образоваться за счет вымывания железосодержащей фазы при выщелачивании, а наиболее вероятный размер пустот на участках без кратеров находится в диапазоне 15 – 30 нм, что соответствует размерам ликвационных каналов в исходномДФС.

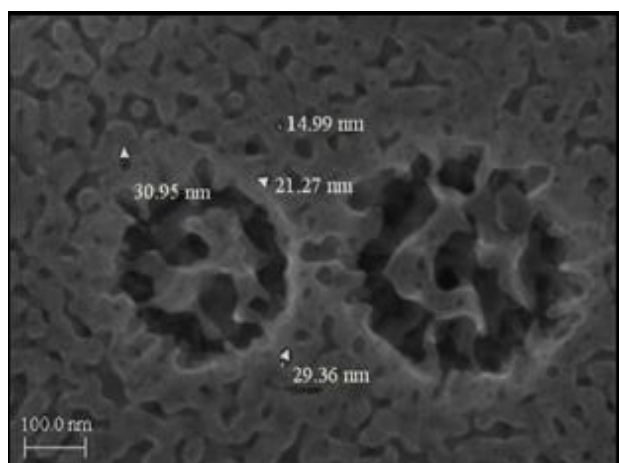


Рисунок 3.28 – СЭМ изображение поверхности стекла МИП-(NaFeBSi/2).

По данным [259].

Результаты исследования пористых NaFeBSi/2 стекол методом РФА представлены на рисунке 3.29 (в сопоставлении с исходнымДФС), а также на рисунке 3.30 (в зависимости от длительности щелочного травления). Из представленных дифрактограмм видно, что в структуре ПС, также, как и в структуре исходногоДФС, присутствует кристаллическая фаза магнетита (Fe_3O_4).

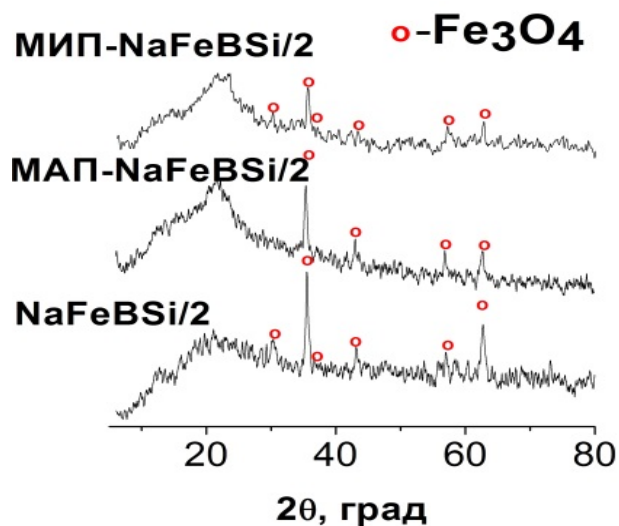


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы двухфазного и пористых NaFeBSi/2 стекол. ПС МАП получено в результате щелочного травления ПС МИП в течение 2,5 ч.

$$S_0/V = 0,007 \text{ см}^{-1}.$$

По данным [241-243, 257, 258].

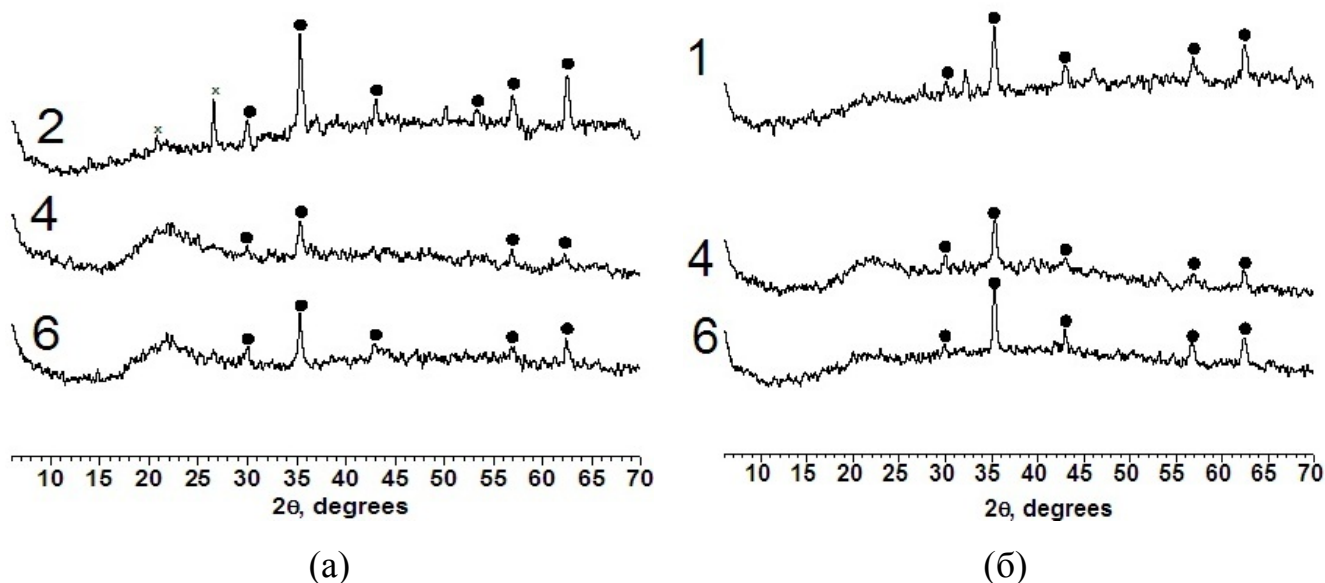


Рисунок 3.30 – Дифрактограммы пористого стекла МАП-(NaFeBSi/2), полученного в результате травления ПС МИП в 0,5М растворе КОН при комнатной температуре в течение разного времени.

Цифры у кривой соответствуют времени травления (ч). Обозначение пиков: 0 – магнетит Fe₃O₄; х – гематит Fe₂O₃. Величина S_0/V , см⁻¹: 0,03 (а); 0,007 (б).

По данным [256].

Анализ дифрактограмм позволяет предположить, что в МИП-(NaFeBSi/2) после выщелачивания ДФС осталась примерно половина кристаллической фазы Fe_3O_4 , содержащейся в ДФС (рисунок 3.29). Относительное содержание магнетита в стекле МАП-(NaFeBSi/2) больше и составляет $\sim 2/3$ от содержания в ДФС. Весьма вероятно, что этот, на первый взгляд, странный результат обусловлен существенным уменьшением относительного содержания SiO_2 в ПС МАП по сравнению с ПС МИП (см. таблицу 3.9), которое приводит к увеличению относительного содержания оксидов железа, что, по всей вероятности, и проявляется на дифрактограмме.

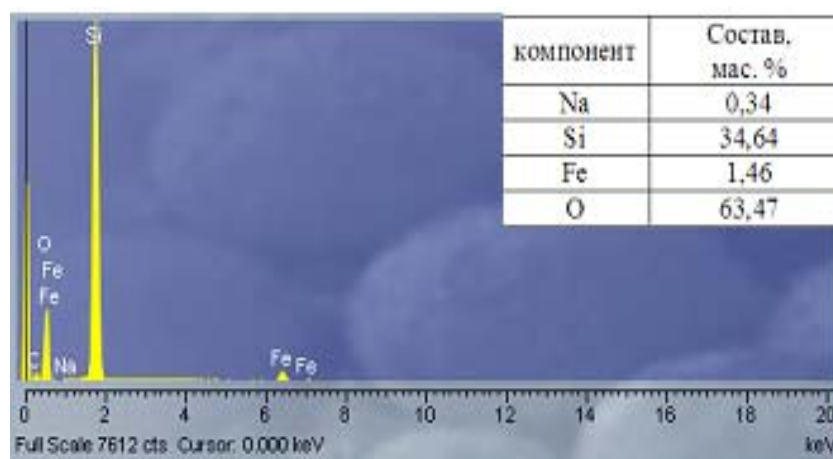


Рисунок 3.31 – ЭДС спектр стекла МИП-(NaFeBSi/2).

Результаты исследования элементного состава пористых NaFeBSi стекол, типичный ЭДС спектр которых и средние значения компонентов (на примере МИП-(NaFeBSi/2) представленные на рисунке 3.31, показали, что компоненты стекла, в том числе, железо, достаточно равномерно распределены по объему образца, что предполагает пространственное постоянство свойств, обусловленных присутствием железа, и тем самым, положительно характеризует синтезированные ПС как ферромагнитные матрицы для создания на их основе композиционных материалов со свойствами мультиферроиков.

3.2.2.2. Свойства пористых стекол

3.2.2.2.1 Спектрально-оптические свойства

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [80].

Пористые NaFeBSi стекла были исследованы методами оптической спектроскопии в видимом спектральном диапазоне и средней ИК- области в соответствии с методиками, описанными в разделе 2.2.2.3.3.

Было обнаружено, что положение основных пиков на спектральных зависимостях пропускания двухфазных и пористых NaFeBSi стекол совпадает (рисунки 3.21 и 3.32 соответственно), что свидетельствует о присутствии в них идентичных структурных группировок. При этом по абсолютной величине пропускание ПС гораздо меньше, чем ДФС, что связано с наличием в ПС дополнительных рассеивателей, основными из которых являются поры [133]. На рисунке 3.32 а приведены результаты исследования пропускания синтезированных стекол в диапазоне длин волн $\lambda = (190 - 1100)$ нм. В отличие от ДФС системы NaKBSi, оптически прозрачных в видимой области спектра (рисунок 3.4) ДФС и ПС системы NaFeBSi демонстрируют низкие значения пропускания в этой области, что, прежде всего, может быть обусловлено поглощением и рассеянием на кластерах железосодержащей фазы. При этом на спектрах наблюдаются характерные полосы, положение которых у ДФС и ПС совпадает. Следует отметить, что величины τ для ПС находятся в пределах допустимого значения среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности прибора, при помощи которого производили съемку (см. раздел 2.2.2.3.3). Интерпретация спектров пропускания ПС проведена с учетом литературных данных, использованных при расшифровке спектров соответствующих ДФС (раздел 3.2.1.2.2.).

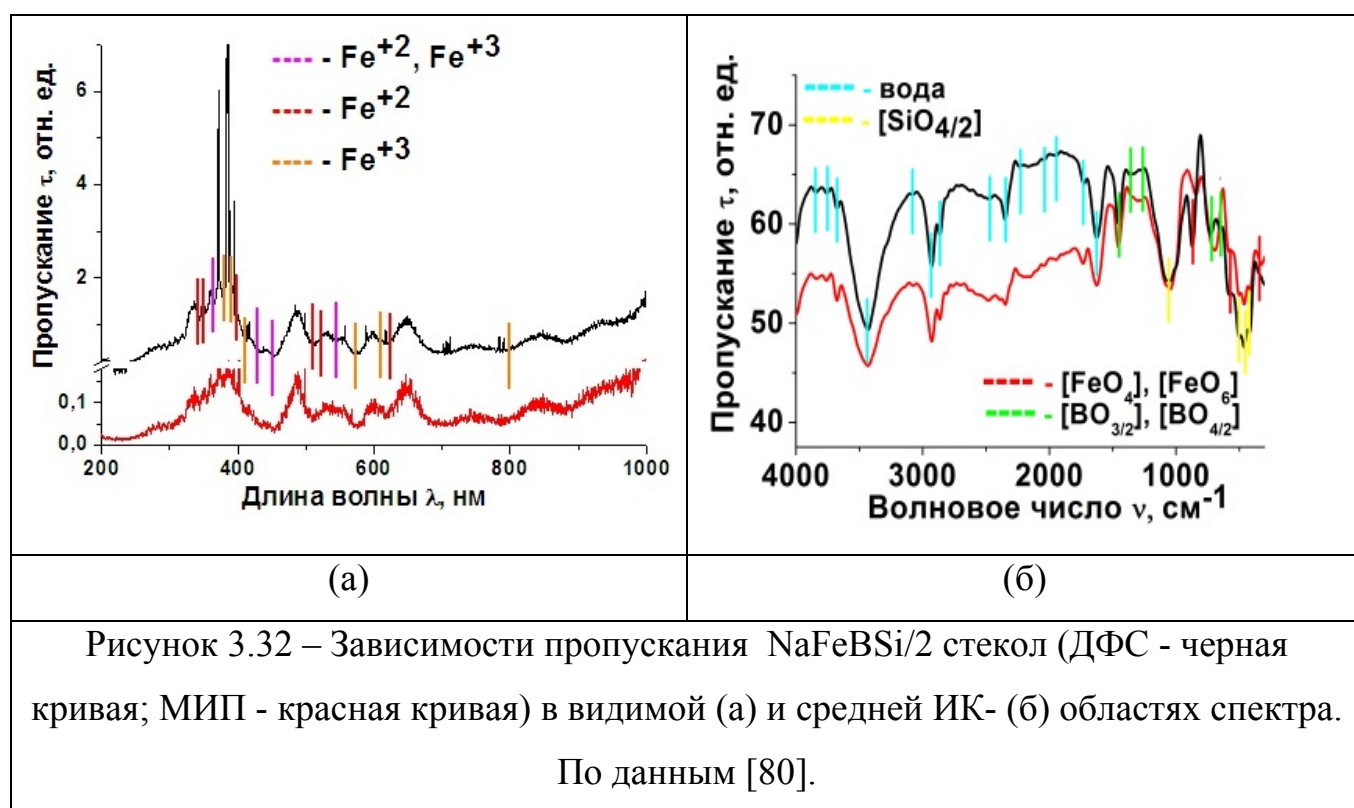
На рисунке 3.32 б приведен спектр пропускания МИП-(NaFeBSi/2) в ИК-области в сравнении со спектром исходного ДФС. Видно, что полосы пропускания, расположенные в областях $4000 - 2000 \text{ см}^{-1}$ и $1750-1600 \text{ см}^{-1}$ (положение экстремумов: 3848-3840, 3764-3856, 3680-3672, 3440-3432, 3084-3076, 2932-2928, 2868-2864, 2480-2472, 2356-2348, 2240-2230, 2044-2038, 1732-1728, 1628-1624) наблюдаются одновременно и у ПС, и у ДФС и относятся к колебаниям воды и гидроксильных групп (см. обзоры в [219, 220]). Широкая полоса пропускания с минимумом при $1048-1044 \text{ см}^{-1}$, характерная для обоих исследованных образцов, обусловлена присутствием тетраэдров $[\text{SiO}_{4/2}]$ [79, 221]. Широкую полосу в области $600-400 \text{ см}^{-1}$, состоящую из нескольких экстремумов ($580, 500, 464-460, 420-416 \text{ см}^{-1}$), также встречающуюся в обоих образцах, можно отнести к деформационным колебаниям связей Si-O [79] и присутствию Si-O-Si мостиков [222].

Наблюдаемая на обоих спектрах четко выраженная полоса с минимумом в области $1456-1452 \text{ см}^{-1}$, по всей вероятности, связана с присутствием в стеклах трехкоординированного бора, поскольку полосы, характерные для групп $[\text{BO}_{3/2}]$, располагаются в области $1500-1200 \text{ см}^{-1}$ [223]. Наличие в спектрах пропускания полос при $876-872 \text{ см}^{-1}$ (для ПС) и $848-844 \text{ см}^{-1}$ (для ДФС) может быть обусловлено присутствием структурных группировок $[\text{BO}_{4/2}]$, для которых характерны колебания в области $1200-800 \text{ см}^{-1}$ [223]. Следует отметить, что полосу с минимумом $848-844 \text{ см}^{-1}$ можно также отнести к колебаниям групп $[\text{FeO}_{4/2}]$ [245].

Наличие в ДФС дополнительной полосы $1296-1292 \text{ см}^{-1}$, соотносимой с тригональной борокислородной группой [246], может свидетельствовать об увеличении относительной доли трехкоординированного бора в стекле из-за железоборного координационного эффекта [90]. Понижение координационного числа бора с 4 до 3 при одновременном присутствии оксидов бора и железа в стекле обусловлено нехваткой анионов кислорода для создания структурных группировок $[\text{BO}_{4/2}]^-\text{Na}^+$ на основе всего имеющегося бора при первоочередном образовании групп $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]^-\text{Na}^+$. Согласно [90], колебания, связанные с

группировкой $[\text{BO}_{3/2}]$, должны проявляться в областях $1410\text{-}1370\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания) и около 720 см^{-1} (деформационные колебания). Обе указанные полосы наблюдаются для ПС (экстремумы расположены вблизи $1368\text{-}1360$ и $728\text{-}724\text{ см}^{-1}$ соответственно).

Полоса при 580 см^{-1} на спектральных зависимостях ДВС и ПС может быть связана как с присутствием в них магнетита $[\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4]$, так и с колебаниями кремниевокислородных мостиков Si-O-Si [222] из-за одновременного присутствия в стеклах оксидов кремния и железа.



Таким образом, в ходе спектрально-оптического исследования ПС системы NaFeBSi установлено, что помимо воды, гидроксильных групп и различных структурных группировок $[\text{SiO}_{4/2}]$, $[\text{BO}_{3/2}]$ и $[\text{BO}_{4/2}]$ в синтезированных стеклах железо находится в двух степенях окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} и образует координационные группы двух типов $[\text{FeO}_4]$ и $[\text{FeO}_6]$.

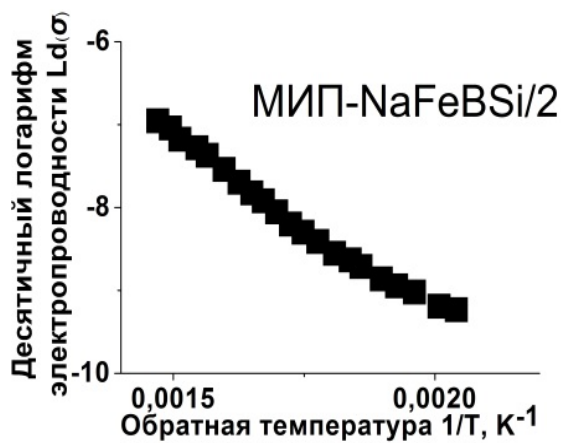
3.2.2.2.2 Электрические свойства

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [243, 260, 261].

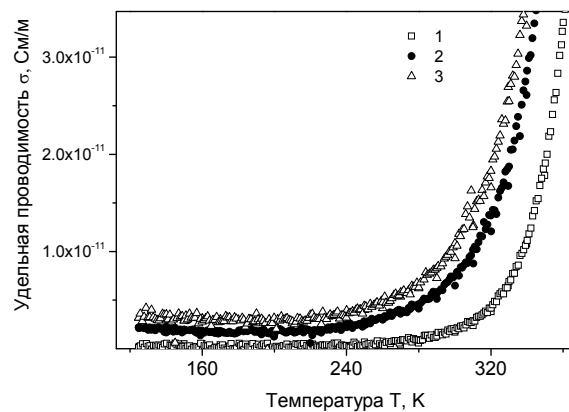
В работе исследовали электропроводность (σ) и диэлектрическую проницаемость (ϵ') пористых NaFeBSi стекол при помощи методов, описанных в разделе 2.2.2.3.4.

На рисунке 3.33 а приведена типичная температурная зависимость электропроводности пористых NaFeBSi стекол в области температур от комнатной до ~ 700 К. Кривая характеризуется монотонностью, отсутствием экстремумов, совпадением хода нагрева и охлаждения. Внешний вид температурной зависимости σ характерен для силикатных стекол. Судя по полученным значениям σ , пористые NaFeBSi стекла демонстрируют при комнатной температуре значения электропроводности порядка $\sim 4 \cdot 10^{-10}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$). Далее по мере нагревания образца, σ снижается вплоть до $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) при температуре ~ 700 К.

Установлено качественное сходство температурных зависимостей проводимости образцов ПС МИП (рисунок 3.33 а) и соответствующего ДФС (рисунок 3.22 б), что характерно и для NaBSi стекол без железа (рисунки 3.5 и 3.11). Различия в абсолютных значениях σ для двухфазных и пористых стекол связаны с тем, что у них разные механизмы проводимости, обусловленной присутствием щелочных катионов (Na^+) в изученных ДФС [29, 39, 59]), либо наличием связанной воды внутри пор ПС [230]. Показано, что ПС NaFeBSi обладают малыми значениями электропроводности при комнатной температуре (рисунок 3.33 а), что обеспечивает корректность измерения электрических свойств нанокompозитов, синтезированных на основе матриц из этих ПС.



(a)



(б)

Рисунок 3.33 – Температурные зависимости: (а) электропроводности стекла МИП-(NaFeBSi/2) в полулогарифмических координатах; (б) удельной проводимости стекла МАП-(NaFeBSi/2) при низких частотах (Гц: 1 – 1, 6.31 – 2, 10 – 3). По данным [243, 260, 261].

На рисунке 3.33 б приведены температурные зависимости низкочастотной электрической проводимости пористых NaFeBSi стекол при более низких температурах образцов. Следует отметить, что для исследованного железосодержащего ПС величина электрической проводимости примерно на 15 порядков величины меньше, чем электропроводность кристаллического магнетита [262]. Проводимость ПС NaFeBSi в определенной степени может быть обусловлена упорядочением зарядов в магнетите, химическую формулу которого в ионном виде можно представить как $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] \text{O}^4$ (см. раздел 1.2.3).

Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' образцов МАП-(NaFeBSi/2), измеренной при разных частотах в нулевом магнитном поле, приведены на рисунке 3.34. Кривая является типичной для обоих пористых NaFeBSi стекол. Данные свидетельствуют о низкочастотной дисперсии проводимости, а также о слабых температурных изменениях ϵ' при всех исследованных частотах в области $T \leq 250$ К, а при частотах $\geq 10^3$ Гц – во всем изученном температурном интервале.

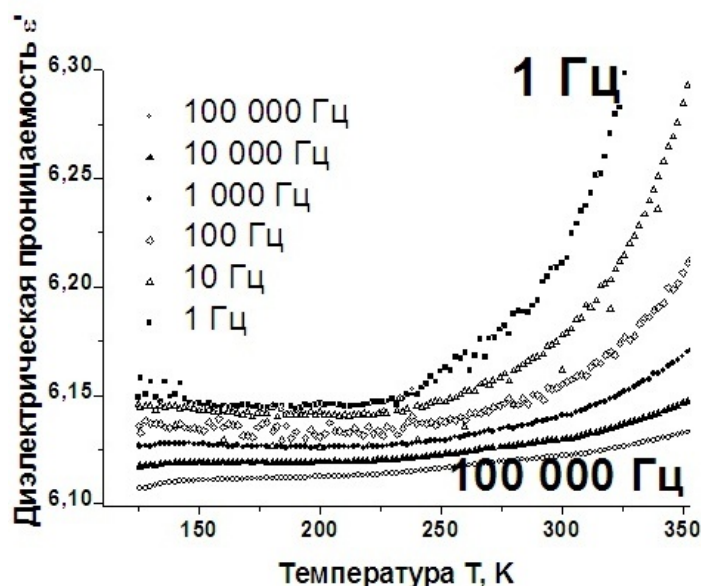


Рисунок 3.34 – Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' пористого стекла МАИ-(NaFeBSi/2) при разных частотах в режиме охлаждения. По данным [243, 261]

Таким образом, результаты исследования электрических свойств ПС на основе двухфазных NaFeBSi стекол свидетельствуют о низких значениях диэлектрической проницаемости и электропроводности в изученных температурных интервалах, что обеспечит в дальнейшем корректность измерения электрических свойств нанокомпозитов, синтезированных на основе матриц из этих ПС (см. раздел 3.2.3.2.1).

3.2.2.2.3 Магнитные свойства

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [243, 261].

Исследовали намагниченность (M) пористых NaFeBSi стекол в зависимости от температуры (T) в магнитном поле с выбранной напряженностью (H) и в зависимости от напряженности поля, также при разных температурах. Методы исследования магнитных свойств описаны в разделе 2.2.2.3.5.

На рисунке 3.35 а представлены температурные зависимости намагниченности пористого стекла МАП-(NaFeBSi/2), измеренной в ходе нагревания и охлаждения в поле напряженностью 2 кЭ ($15.9 \cdot 10^4$ А/м), представлена. Наблюдается резкое уменьшение намагниченности при температурах ниже 112 К, что обусловлено фазовым переходом Вервея (ФП_V) в магнетите [83, 88, 263]. Видно, что зависимости $M(T)$, измеренные при $H = 2$ кЭ, необратимы ниже и обратимы выше температуры фазового перехода. Зависимости $M(T)$, измеренные при более низких полях, необратимы во всем изученном температурном интервале. Полученные результаты дают основания предполагать, что при $H \sim 2$ кЭ намагниченность изученных образцов МАП-(NaFeBSi/2) начинает достигать насыщения.

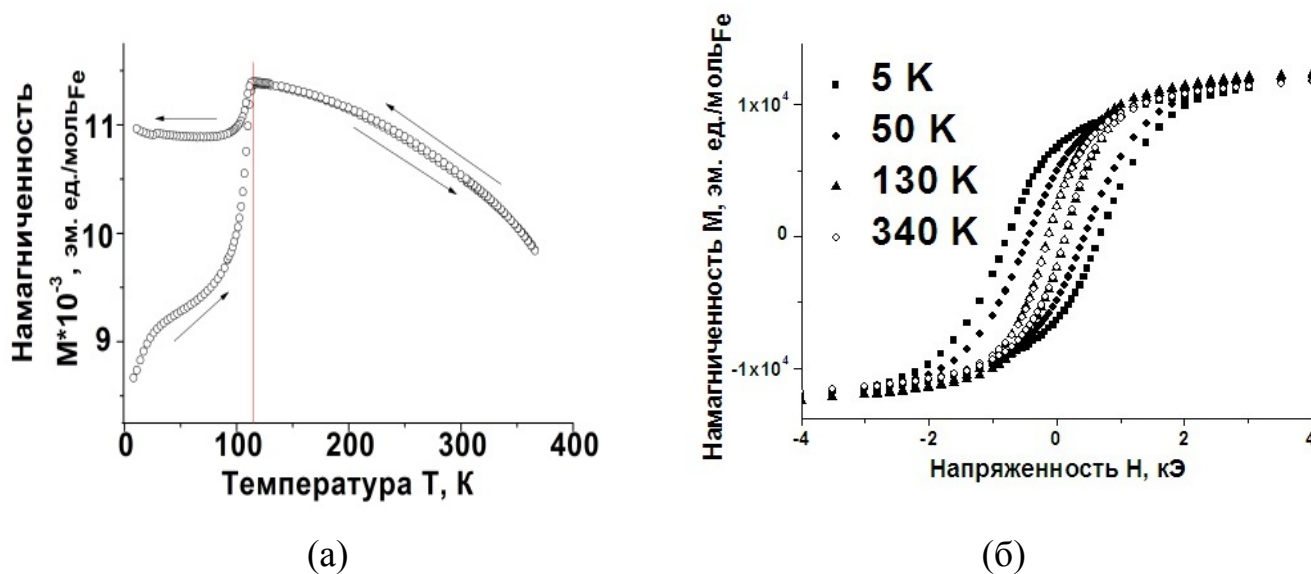


Рисунок 3.35 – Намагниченность МАП-(NaFeBSi/2) в зависимости от температуры (в магнитном поле напряженностью $H = 2$ кЭ ($15.9 \cdot 10^4$ А/м)) (а) и от напряженности магнитного поля (при разных температурах) (б).

По данным [243, 261].

Рисунок 3.35 б демонстрирует петли магнитного гистерезиса образцов МАП-(NaFeBSi/2), измеренные при нескольких температурах в интервале от 5 К

до 340 К. Как и следовало ожидать, исходя из результатов изучения зависимостей $M(T)$ (рисунок 3.35 а), намагниченность компонента, представленного в стекле магнетитом, начинает достигать насыщения в полях ~ 2 кЭ. Видно, что с увеличением температуры ширина петли магнитного гистерезиса уменьшается при температурах ниже температуры $\Phi_{П_V}$ и остается почти постоянной выше температуры $\Phi_{П_V}$. Величина спонтанного намагничивания стекла МАП-(NaFeBSi/2) составляет примерно $1.5 \cdot 10^4$ эм.ед./моль_{Fe} (где эм.ед. – электромагнитная единица, 10^3 эм.ед. = 1 А·м²) и слабо понижается с повышением температуры. Коэрцитивное поле изменяется от $5.8 \cdot 10^4$ А/м при 5 К до $1.1 \cdot 10^4$ А/м при 340 К.

Таким образом, установлено, что синтезированные железосодержащие пористые стекла обладают магнитными свойствами.

3.2.3 Наноструктурированные композиционные материалы на основе железосодержащих натриевоборосиликатных стекол

Железосодержащие нанопористые стекла, разработанные и синтезированные в диссертационной работе [80, 187, 243, 259], помимо уникального комплекса свойств, присущих ПС на основе двухфазных ЩБС стекол (см. раздел 1.2), обладают такими ценными качествами, как низкая проводимость при комнатной температуре (см. раздел 3.2.2.2) и магнитные свойства (см. раздел 3.2.2.3), обусловленные присутствием наноразмерной кристаллической фазы магнетита (см. раздел 3.2.2.1). Эти качества позволили успешно использовать эти ПС в качестве матриц для создания новых наноструктурированных композиционных материалов путем внедрения сегнетоэлектрика в их поровое пространство [188, 191, 260, 264]. Существование в синтезированных композитах двух подсистем (электрической и магнитной) позволяет отнести их к классу композитных мультиферроиков (см. раздел 1.3.2).

Подробно методика получения НКМ на основе пористых NaFeBSi стекол описана в разделе 2.2.1.3. Составы синтезированных НКМ представлены в таблице 2.4. Были исследованы структура порового пространства НКМ (методами ПЭМ, ЭДС и РФА), а также их электрические и магнитные свойства. Описание методов исследования приведено в главе 2.

3.2.3.1 Структура композиционных материалов на основе железосодержащих натриевоборосиликатных стекол

Результаты, представленные в данном разделе, частично опубликованы в [260, 265, 261, 266, 267].

Методы исследования структуры НКМ на основе пористых NaFeBSi стекол описаны в разделе 2.2.2.2.

На рисунке 3.36 приведены данные электронно-микроскопического исследования образцов синтезированных НКМ. Сравнение этих фотографий с фотографиями ПС, на основе которых были изготовлены наноккомпозиты (рисунок 3.27), показывает что в структуре НКМ, также как в ПС, содержатся включения железосодержащей фазы на фоне пористой структуры. Отличие между структурой ПС и НКМ заключается в том, что на ПЭМ изображениях образцов НКМ видны также включения допантов (KNO_3 , $NaNO_2$). Сегнетоэлектрик заполняет поровое пространство, но не образует структур, присущих перовскито-подобной сегнетоэлектрической керамике. В образце НКМ-(МАП-NaFeBSi/2) (рисунок 3.33 б) заполнение пор происходит более интенсивно, что может быть обусловлено бóльшим размером пор исходного ПС типа МАП (таблица 2.3) и, вследствие этого, частичным разрыхлением каркаса НКМ.

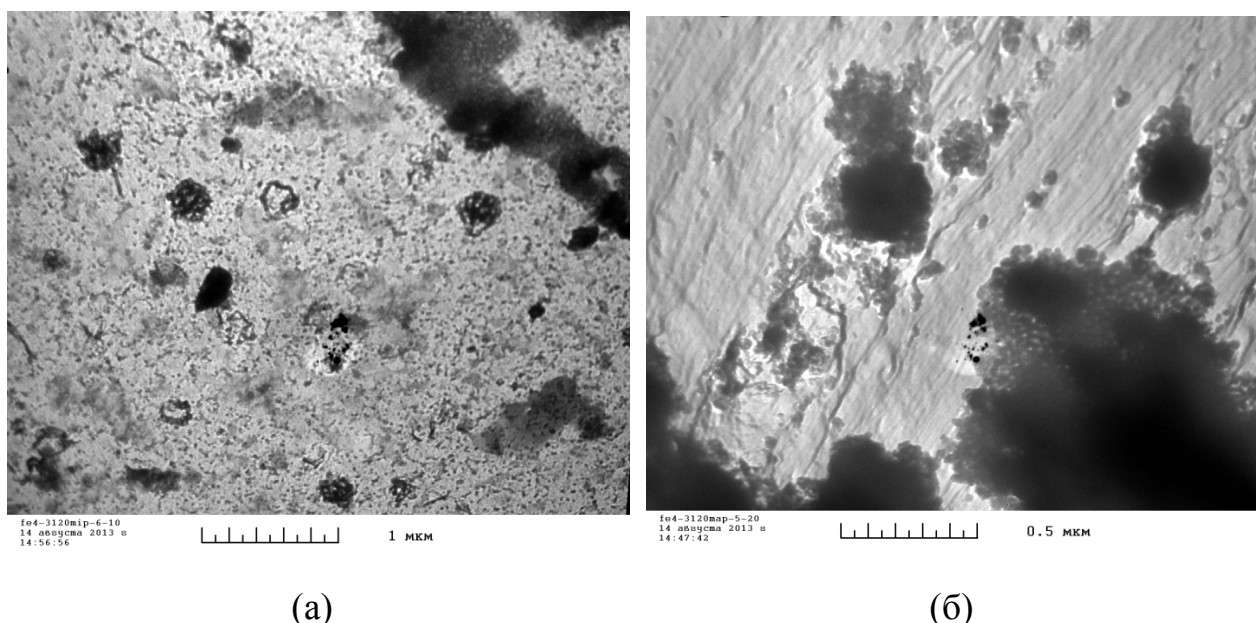


Рисунок 3.36 – Электронномикроскопические фотографии:

(а) НКМ-(МИП-NaFeBSi/2); (б) НКМ-(МАП-NaFeBSi/2).

По данным [260, 265, 267].

На дифрактограмме образца НКМ на основе NaFeBSi ПС МИП (рисунок 3.37, спектр а) видно, что при комнатной температуре в его структуре наряду с фазой магнетита Fe_3O_4 , наблюдаемой нами ранее в исходных ДФС и ПС (рисунок 3.29), присутствуют кристаллические фазы KNO_3 . А именно, стабильная при этой температуре α -фаза и метастабильная γ -фаза. Формирование этих полиморфных фаз и сохранение стабилизированной γ - KNO_3 при комнатной температуре согласуется с данными, полученными нами ранее для НКМ системы NaKBSi на основе диэлектрических матриц (рисунок 3.13). Следует отметить, что после длительного хранения образцов НКМ на основе ПС при атмосферном давлении и комнатной температуре интенсивность кристаллической α -фазы существенно увеличивается при значительном снижении интенсивности γ - KNO_3 фазы (рисунок 3.37, спектр б). Однако, γ -фаза все же присутствует в образце. Таким образом, результаты РФА синтезированных НКМ свидетельствуют о значительном расширении температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы γ - KNO_3 в образцах НКМ на базе ПС по сравнению с массивным нитратом калия.

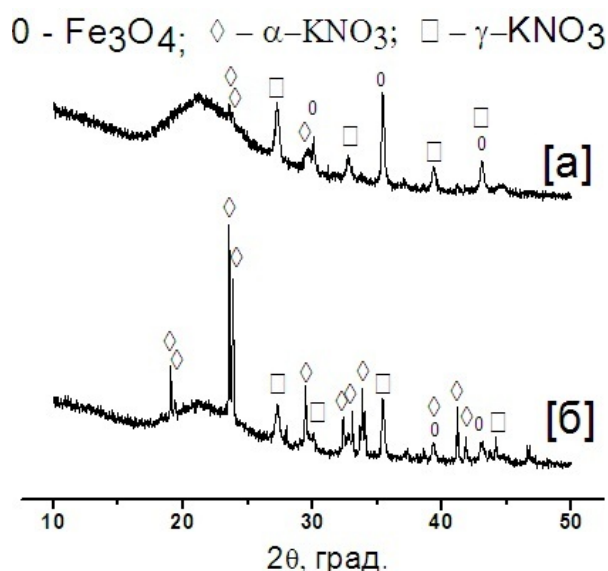


Рисунок 3.37 – Дифрактограммы НКМ-(МИП-NaFeBSi/2) [а] до и [б] после хранения в течение 1 года при комнатной температуре и атмосферном давлении.

По данным [260, 261, 265, 266].

Результаты элементного анализа НКМ на основе NaFeBSi ПС МИП методом ЭДС представлены на рисунке 3.38. Следует отметить, что в ходе исследования было установлено достаточно равномерное распределение компонентов НКМ по объему образца.

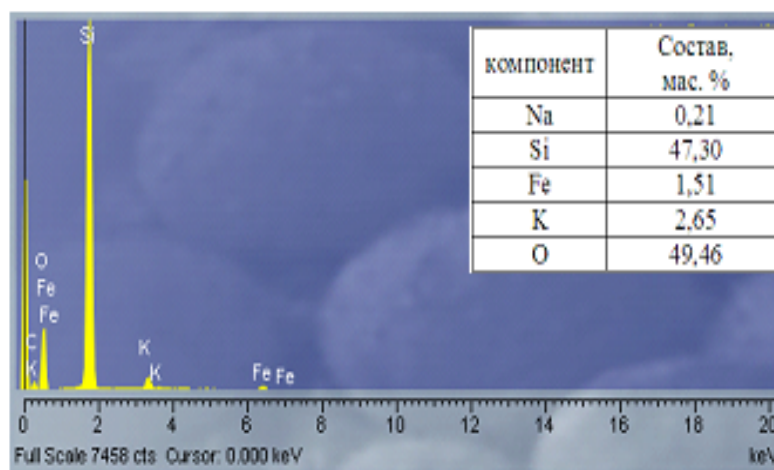


Рисунок 3.38 – ЭДС спектр образца НКМ-(МИП-NaFeBSi/2).

3.2.3.2 Свойства композиционных материалов на основе железосодержащих натриевоборосиликатных стекол

3.2.3.2.1 Электрические свойства

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [191, 260].

В работе исследовали электрическое сопротивление ($r_{эфф}$) и диэлектрическую проницаемость (ϵ') НКМ на основе стекол системы NaFeBSi по методикам, описанным в разделе 2.2.2.3.4.

Результаты исследования $r_{эфф}$ синтезированных НКМ приведены на рисунке 3.39. Вид температурной зависимости электрического сопротивления

НКМ существенно отличается от подобных для исходных двухфазного и пористого стекол (рисунки 3.22 б и 3.33 соответственно): в случае НКМ между кривыми в ходе нагрева и охлаждения наблюдается гистерезис, тогда как в случае ДФС и ПС ход этих кривых совпадает. Данное отличие характерно для обоих синтезированных НКМ на основе стекол системы NaFeBSi. Как и в случае сегнетоэлектрических НКМ на основе сткол системы NaKBSi (см. раздел 3.1.3.2), наблюдаемое отличие свидетельствует о том что электрические свойства синтезированных композитов зависят от присутствия внедренного допанта.

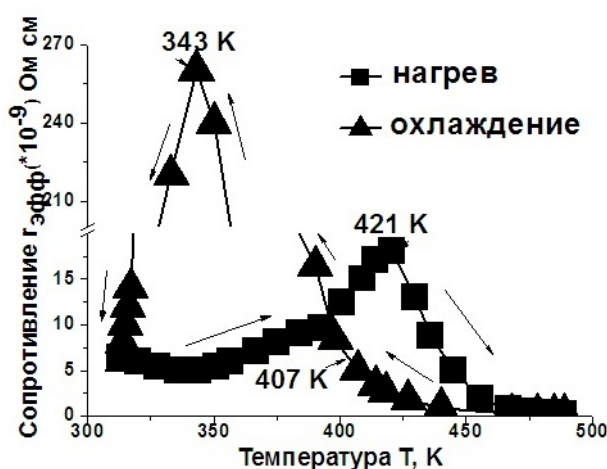


Рисунок 3.39 – Температурная зависимость электрического сопротивления $\Gamma_{эфф}$ НКМ-(МИП-NaFeBSi/2) в ходе нагрева образца (квадратики) и его охлаждения (треугольники). По данным [260].

На температурной зависимости удельного сопротивления видны два экстремума и явное изменение наклона кривой охлаждения. Максимум на кривой, снятой в режиме нагревания при $T \sim 420$ К, может свидетельствовать о переходе устойчивой при комнатной температуре α - KNO_3 фазы в стабильную при высоких температурах фазу β - KNO_3 , обладающую ромбоэдрической симметрией (пространственная группа $R-3m$). Указанный фазовый переход в массивном образце KNO_3 происходит при $T \sim (401 - 405)$ К [163-165]. Изменение наклона температурной зависимости удельного сопротивления НКМ (в режиме охлаждения от высоких температур) вблизи $T \sim 407$ К, по всей вероятности,

связано с фазовым переходом β - KNO_3 в метастабильную сегнетоэлектрическую модификацию γ - KNO_3 , который в массивном нитрате калия происходит при $\sim (393 - 397)$ К [163-165]. Появление максимума на кривой при дальнейшем охлаждении образца до ~ 345 К может быть обусловлено фазовым переходом γ - KNO_3 в α -фазу, стабильную при более низких температурах. Для массивного нитрата калия этот переход происходит при $\sim (373 - 383)$ К [163-165]. Температура, соответствующая смыканию кривых нагревания и охлаждения (~ 315 К) характеризует завершение фазового перехода в α - KNO_3 фазу. Температурные сдвиги фазовых переходов в KNO_3 , внедренном внутрь порового пространства ПС, по сравнению с массивным образцом, могут быть обусловлены влиянием размерного фактора на формирование сегнетоэлектрической фазы в такого рода НКМ [6, 7, 147, 148, 167, 169-171].

Например, в случае заполнения нанопористых (2.6 и 3.7 нм) матриц MCM-41 отмечалось существенное уширение температурного интервала существования γ - KNO_3 фазы при охлаждении вплоть до ~ 342 и 349 К соответственно [6]. Известно, что температурный интервал существования сегнетоэлектрической γ -фазы в массивном KNO_3 сравнительно небольшой и составляет по данным разных авторов от 12 К до 24 К (см. обзор в [260]). В нашем случае этот интервал составляет ~ 62 К (рисунок 3.39), что существенно превышает обнаруженное в [173] его расширение до ~ 20 и 37 К в образцах НКМ на основе диэлектрических ПС с более крупными порами (160 и 23 нм соответственно). Необходимо отметить, что качественно аналогичный результат наблюдался и в случае НКМ на основе пористых NaKBSi стекол (рисунок 3.15).

Результаты исследования диэлектрической проницаемости НКМ системы NaFeBSi в нулевом магнитном поле представлены на рисунке 3.40. Видно, что с увеличением частоты воздействия на образцы композитов уменьшается рост ϵ' при нагревании. На кривых, снятых для обоих НКМ системы NaFeBSi при частотном воздействии в 100 Гц наблюдаются небольшие бугорки. Это следствие ФП допанта нитрата калия из устойчивой при комнатной температуре α - KNO_3

фазы в стабильную при высоких температурах фазу β - KNO_3 . Точки ФП сегнетоэлектрика KNO_3 , находящегося в условиях ограниченной геометрии, размыты по сравнению с хорошо определяемым пиком диэлектрической проницаемости объемного материала [158].

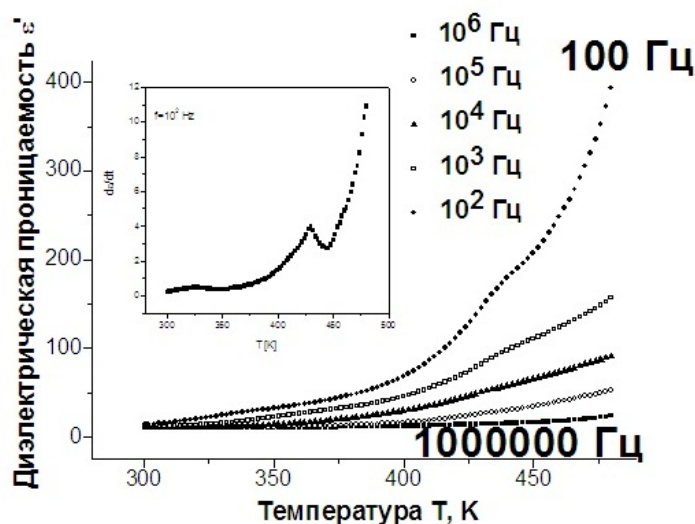


Рисунок 3.40 – Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости НКМ-(МИП- $\text{NaFeBSi}/2$) при разных частотах в режиме охлаждения. По данным [191].

Точно определить температуры $\alpha \rightarrow \beta$ удалось, только взяв производную $d\varepsilon/dT$ (врезка на рисунке 3.40). Результаты показывают существование аномалии температур фазового перехода для обоих НКМ. При внедрении нитрата калия в поры ПС обоих типов температура ФП α - KNO_3 фазы в β - KNO_3 фазу при нагревании возрастает до ~ 425 К (ПС МАП; бимодальная структура пор с $D_1 = 5$ и $D_2 = 60$ нм) и до ~ 430 К (ПС МИП; $D = 5$ нм).

3.2.3.2.2 Магнитные свойства

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [264].

В работе были исследованы намагниченность (M) как функция от напряженности магнитного поля (H), а также от температуры. Методы исследований магнитных свойств описаны в разделе 2.2.2.3.5. Результаты исследований представлены на рисунках 3.41 и 3.42.

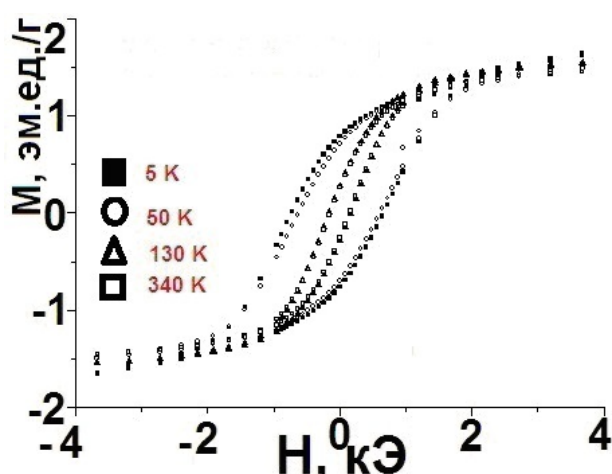


Рисунок 3.41 – Намагниченность композита НКМ-МАП-(NaFeBSi/2) в зависимости от напряженности магнитного поля (при разных температурах)

По данным [264].

Из рисунка 3.41 видно, что с увеличением температуры ширина петли магнитного гистерезиса образцов НКМ на основе пористого стекла МАП-NaFeBSi/2 уменьшается при температурах ниже температуры ΦP_V и остается почти постоянной выше температуры ΦP . Следует подчеркнуть, что внешний вид зависимостей намагниченности от напряженности для НКМ (рисунок 3.35 б), а также значения коэрцитивной силы образцов НКМ аналогичны тем, что наблюдались для МАП-(NaFeBSi/2) до заполнения его сегнетоэлектриком.

Температурная зависимость намагниченности НКМ на основе пористого стекла МАП-NaFeBSi/2 в сравнении с таковой для исходной ПС матрицы

приведена на рисунке 3.42. Видно, что температура резкого уменьшения намагниченности, связанная с ФП_V в магнетите [83, 88, 263], смещается в сторону более низких температур на ~ 4 К при введении в ПС допанта что, скорее всего, является следствием магнитоэлектрического эффекта – взаимного влияния сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения, присущего мультиферроикам (см. раздел 1.3.2).

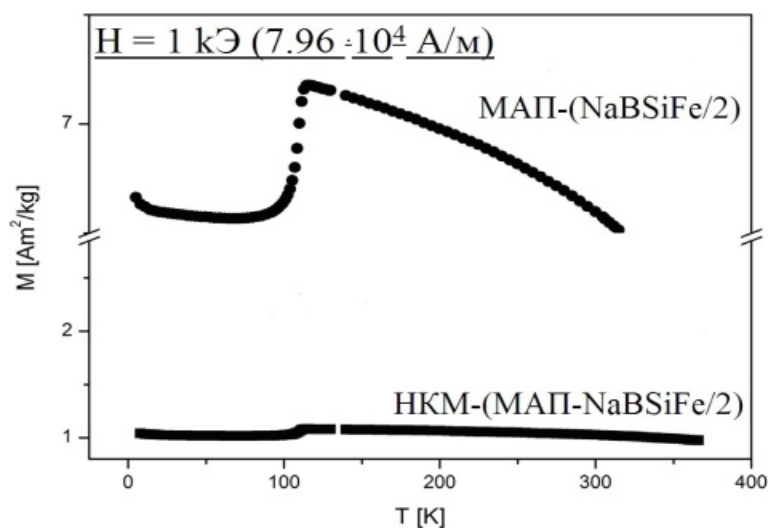


Рисунок 3.42 – Намагниченность композита НКМ-МАП-(NaFeBSi/2) в зависимости от температуры (в магнитном поле напряженностью $H = 1$ кЭ).

По данным [264].

Таким образом, решена основная задача диссертационного исследования, направленного на создание новых композиционных материалов с мультиферроидными свойствами. Показано, что для решения этой задачи применимы разработанные в ходе выполнения диссертации ферромагнитные матрицы из высококремнеземных железосодержащих нанопористых стекол на основе оксидных стеклообразующих щелочноборосиликатных систем.

Заключение

При проведении комплексного систематического исследования двухфазных натриевоборосиликатных стекол модифицированных составов (с добавками K_2O либо Fe_2O_3), новых диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол, а на их основе - новых наноструктурированных композиционных сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов получены следующие основные результаты:

Синтезированы новые двухфазные стекла системы $x Na_2O - (8-x) K_2O - (92-y) B_2O_3 - y SiO_2$ ($x = 0 \div 8$ мол. %, $y = 60$ либо 70 мол. %) методом варки из шихты и последующей термообработки при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч (стекла с 60 мол. % SiO_2) или 144 ч (стекла с 70 мол. % SiO_2). Впервые проведено комплексное исследование влияния введения второго щелочного оксида (K_2O) на ликвационную структуру, плотность, спектрально-оптические, электрические свойства и химическую устойчивость синтезированных стекол.

Обнаружено, что в результате термообработки по выбранным температурно-временным режимам в натриевокалиевоборосиликатных стеклах в зависимости от их состава формируется один из трех типов ликвационной структуры: капельная структура с диаметром капель 15-30 нм, микроликвационная структура капельно-канальной формы с диаметром каналов 8-10 нм, двухкаркасная структура со взаимопроникающими фазами с диаметром ликвационных каналов 10-30 нм. Стекла с двухкаркасной структурой использованы для получения нанопористых (радиус пор 4-7 нм) диэлектрических стекол.

Установлено, что в синтезированных двухфазных натриевокалиевоборосиликатных стеклах увеличение доли K_2O сопровождается увеличением их плотности (при молярном отношении $K_2O/(K_2O/Na_2O)$ от 0 до 0,75).

Показано, что введение в натриевоборосиликатные стекла оксида калия взамен оксида натрия приводит к отклонению концентрационных зависимостей транспортных свойств (электропроводности, химической устойчивости)

двухфазных стекол от аддитивности, характер которого обусловлен проявлением и полищелочного эффекта, и влиянием типа ликвационной структуры стекла.

Синтезированы методом варки из шихты новые железосодержащие натриевоборосиликатные стекла, содержащие 15÷25 мас. % оксида железа (в пересчете на Fe_2O_3), и проведена их термическая обработка в интервале 550 – 700 °С для формирования двухкаркасной структуры в результате фазового разделения.

Установлено, что в железосодержащих стеклах на фоне двухкаркасной структуры, характерной для натриевоборосиликатных стекол и образованной взаимопроникающими кремнеземной и щелочноборатной фазами, присутствуют наноразмерные железосодержащие агломераты, состоящие в основном из магнетита. Размеры частиц магнетита (9 – 28 нм) зависят от количества введенного оксида железа и температуры термообработки стекла.

Разработана методика синтеза и на основе двухфазного стекла состава (по синтезу, мас. %) $\sim 5 \text{ Na}_2\text{O}$, $15 \text{ B}_2\text{O}_3$, 60 SiO_2 , $20 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ впервые получены железосодержащие пористые стекла типа МИП в форме пластин толщиной 0.5-2 мм, а также типа МАП в форме пластин толщиной 0.5; исследована морфология их порового пространства и свойства (спектрально-оптические, электрические и магнитные).

Установлено, что синтезированные железосодержащие пористые стекла обладают объемной пористостью $\sim 0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3$ либо $\sim 0,6 \text{ см}^3/\text{см}^3$, средним диаметром пор $\sim 5 \text{ нм}$ либо бимодальной структурой пор (средний диаметр пор $D_1 \sim 5 \text{ нм}$ и $D_2 \sim 50\text{-}60 \text{ нм}$), удельной поверхностью пор ~ 90 либо $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$, для типов МИП и МАП соответственно, и содержат кристаллическую фазу магнетита Fe_3O_4 .

Показано, что в синтезированных двухфазных и пористых стеклах, железо находится в двух степенях окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} и образует координационные группы двух типов $[\text{FeO}_4]$ и $[\text{FeO}_6]$.

Обнаружено, что синтезированные железосодержащие пористые стекла обладают низкими значениями электропроводности и диэлектрической

проницаемости, что дает возможность проводить корректные измерения электрических свойств нанокompозитов, синтезированных на основе данных пористых стекол. Помимо этого, пористые стекла обладают ферромагнитными свойствами, о чем свидетельствует наличие гистерезиса на зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля, которая достигает насыщения при ~ 2 кЭ.

Разработан способ синтеза и впервые получены новые наноструктурированные композиционные материалы на основе матриц из синтезированных диэлектрических и ферромагнитных нанопористых стекол путем внедрения в них сегнетоэлектрика (на примере KNO_3) из водно-солевого раствора. Исследованы структура и свойства (электрические, магнитные) композитов.

Обнаружено, что при внедрении нитрата калия в синтезированные пористые стекла со средним диаметром пор 4 - 7 нм, либо с бимодальной структурой пор (средний диаметр пор $D_1 \sim 5$ нм и $D_2 \sim 50-60$ нм), в них формируется фаза $\gamma\text{-KNO}_3$, которая остается стабильной в более широком температурном интервале (вплоть до комнатной температуры) по сравнению как с объемным образцом нитрата калия, так и с KNO_3 , внедренным в различные пористые матрицы, включая пористые стекла, но с более крупными порами. Дополнительная термообработка при 200°C приводит к повышению содержания фазы $\gamma\text{-KNO}_3$.

Показано, что синтезированные нанокompозиционные материалы на основе матриц из ферромагнитных железосодержащих пористых стекол вследствие присутствия в них $\gamma\text{-KNO}_3$ и Fe_3O_4 обладают двумя типами упорядочения (электрическим и магнитным), о чем свидетельствует рост диэлектрической проницаемости при увеличении температуры и наличие магнитного гистерезиса на зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля.

Список цитированной литературы

1. Третьяков, Ю. Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 867–888.
2. Rysiakiewicz-Pasek, E. Synthesis, structure and properties of mixed $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ embedded into nanoporous silica glass / E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Ciżman, I. Drozdova, I. Polyakova, T. Antropova // J. Composites B. – 2016. – V. 91. – P. 291–295.
3. Акбашев, А. Р. Структурные и химические аспекты создания материалов со свойствами мультиферроиков / А. Р. Акбашев, А. Р. Кауль // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 12. – С. 1211–1230.
4. Пак, В. Н. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе / В. Н. Пак, Ю. Ю. Гавронская, Т. М. Буркат. – СПб.: Изд. РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. – 129 с.
5. Антропова, Т. В. Неорганические функциональные стеклообразные материалы на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем / Т.В.Антропова // В кн. «ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии». Под общей редакцией академика В. Я. Шевченко. – СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. – 340с. – С.117–137.
6. Барышников, С. В. Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский, Ю. А. Шацкая, D. Michel // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 594–599.
7. Poprawski, R. Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Ciżman, J. Polańska // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – V. 353, N 47-51. – P. 4457–4461.
8. Pat. 4233169 USA. Porous Magnetic Glass Structure / Beall G. H., Mansfield G. R., Schreurs J. W. H. - опубл. 11.11.1980.

9. Конон, М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – СПб., 2016. – 22 с.
10. Мазурин, О. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин, Г. П. Роскова, В. И. Аверьянов, Т. В. Антропова; под. ред. Б. Г. Варшала. – Л.: Наука, 1991. – 276 с.
11. Андреев, Н. С. Явления ликвации в стеклах / Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Порай-Кошиц, Г. П. Роскова, В. Н. Филиппович; отв. ред. М. М. Шульц. – Л.: Наука, 1974. – 220 с.
12. Грейг, Дж. В. Явления несмешиваемости в силикатных расплавах // Классические работы по физикохимии силикатов. – Л.: ОНТИ–ХИМТЕОРЕТ, 1937. – С. 125–185.
13. Антропова, Т. В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем : дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Антропова Татьяна Викторовна – СПб., 2005. – 588 с.
14. Алексеева, З. Д. Уточнение купола ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / З. Д. Алексеева, О. В. Мазурин, В. И. Аверьянов, Ф. Я. Галахов // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3, № 2. – С. 114–121.
15. Вензель, Б. И. Кинетика роста размеров областей боратной фазы в натриевоборосиликатных стеклах / Б. И. Вензель, С. П. Жданов // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1, № 2. – С. 122–126.
16. Полякова, И. Г. Особенности метастабильной несмешиваемости в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по результатам ДТА / И. Г. Полякова // Физика и химия стекла. – 1994. – Т. 20, № 5. – С. 574–581.
17. Роскова, Г. П. Использование ликвационных явлений для создания стекол и материалов с заданными свойствами / Г. П. Роскова, Т. С. Цехомская // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7, № 5. – С. 513–534.
18. Порай-Кошиц, Е. А. О структуре натриевоборосиликатных стекол / Е. А. Порай-Кошиц // Строение стекла : тр. совещ. по строению стекла

(Ленинград, 23-27 нояб. 1953 г.) / отв. ред. А. А. Лебедев – Л.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 145–161.

19. Галахов, Ф. Я. Области метастабильной ликвации в системах $K_2O(Rb_2O, Cs_2O) - B_2O_3 - SiO_2$ / Ф. Я. Галахов, В. И. Аверьянов, В. Т. Вавилонова, М. П. Арешев // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7, № 1. – С. 38–41.

20. Vedishcheva, N. M. The structure of sodium borosilicate glasses: thermodynamic modelling vs. experiment / N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin, A. C. Wright // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – V. 345-346. – P. 39–44.

21. Yun, Y. H. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ / Y. H. Yun, P. J. Bray // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1978. – V. 27, N 3. – P. 363–380.

22. Dell, W. J. ^{11}B NMR studies and structural modeling of $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ glasses in high soda content / W. J. Dell, P. J. Bray, S. Z. Xiao // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1983. – V. 58, N 1. – P. 1–16.

23. Bhasin, G. Short-range order in sodium borosilicate glasses obtained via deconvolution of ^{29}Si MAS NMR spectra / G. Bhasin, A. Bhatnagar, S. Bhowmik, C. Stehle, M. Affatigato, S. Feller // Phys. Chem. Glasses. – 1998. – Vol. 39, N 5. – P. 269–274.

24. Vedishcheva, N. M. Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach / N. M. Vedishcheva, I. G. Polyakova, A. C. Wright // Phys. Chem. Glasses: European Journal of Glass Science Technology B. – 2014. – V. 55, N 6. – 225–236.

25. Wright, A. C. Borate structures: crystalline and vitreous / A. C. Wright // Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B. – 2010. – Vol. 51, N 1. – P. 1–39.

26. Осипов, А. А. Структура щелочно-боросиликатных стекол и расплавов по данным спектроскопии КР / А. А. Осипов, Л. М. Осипова, В. Е. Еремышев // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 2. – С. 159–170.

27. Жданов, С. П. Координационное состояние бора в натриевоборосиликатных стеклах по данным ЯМР / С. П. Жданов, Г. Шмидель // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1, № 5. – С. 452–455.
28. Антропова, Т. В. Влияние состава однофазных щелочноборосиликатных стекол на их устойчивость к воздействию растворов азотной кислоты / Т. В. Антропова, Т. Г. Костырева, И. Г. Полякова // Физика и химия стекла. – 1993. – Т. 19, № 2. – С. 349–365.
29. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1970. – 352 с.
30. Möncke, D. Connectivity of borate and silicate groups in a low-alkali borosilicate glass by vibrational and 2D-NMR spectroscopy / D. Möncke, G. Tricot, D. Ehrt, E. I. Kamitsos // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2015. – V. 50, N 4. – P. 381–386.
31. Антропова, Т. В. Характер выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных стекол в зависимости от состава химически нестойкой фазы и размеров пор пористых стекол / Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23, № 3. – С. 354–361.
32. Химическая энциклопедия / под ред. Н. С. Зефирова. – Т. 4. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – 639 с.
33. Мазурин, О. В. Одновременное изучение температуры стеклования и вязкости двухфазных стекол как метод исследования их структуры / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, А. П. Цыбина // Стеклообразное состояние: тр. 5 Всесоюз. совещ. (Ленинград, 26-30 мая 1969 г.). – Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1971. – С. 63–66.
34. Мазурин, О. В. О влиянии температуры на направления коноид в области ликвации натриевоборосиликатной системы / О. В. Мазурин, Г. П. Роскова, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7, № 5. – С. 560–569.
35. Neyret, M. Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state / M. Neyret,

M. Lenoir, A. Grandjean, N. Massoni, B. Penelon, M. Malki // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – V. 410. – P. 74–81.

36. Технология стекла / под общ. ред. И. И. Китайгородского. – 2-е изд., перераб. – М.: Гос. изд-во литературы по строительным материалам, 1951. – 768 с.

37. Жданов, С. П. Структурная интерпретация экстремальных изменений плотности и химических свойств натриевоборосиликатных стекол // *Стеклообразное состояние: тр. 5 Всесоюз. совещ. (Ленинград, 26-30 мая 1969 г.)*. – Л.: Наука, Ленинград. отд-ние, 1971. – С. 306–309.

38. Жданов, С. П. Экстремальные изменения плотности натриевоборосиликатных стекол и их связь с процессом фазового разделения / С. П. Жданов, Л. Г. Сватовская // *Физика и химия стекла*. – 1975. – Т. 1, № 1. – С. 56–60.

39. Мазурин, О. В. Электрические свойства стекла / О. В. Мазурин – Л., 1962. – 162 с. – (Тр. ЛТИ им. Ленсовета; вып. 62).

40. Жданов, С. П. Влияние термической обработки на электропроводность стекол / С. П. Жданов, А. Я. Кузнецов // *ДАН СССР*. – 1952. – Т. 85, № 3. – С. 587–589.

41. Зерцалова, И. Н. О характере изменения энергии активации и объемной электропроводности твердых стекол в связи с механизмом переноса тока / И. Н. Зерцалова, Е. А. Файнберг, Л. А. Гречаник // *Электрические свойства и строение стекла: материалы к 4 Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию*. – М.; Л.: Химия, 1964. – С. 30–35.

42. Антропова, Т.В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа / Т.В. Антропова // В кн.: *Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине*. Под редакцией академика РАН В.Я.Шевченко и др. Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, – 2015. – 368 с. – (Гл. 8. – С. 285–313).

43. Роскова, Г. П. Воздействие растворов кислот на пластины из двухфазных натриевоборосиликатных стекол / Г. П. Роскова, Т. В. Антропова,

Т. С. Цехомская, И. Н. Анфимова // Физика и химия стекла. – 1984. – Т. 10, № 3. – С. 354–364.

44. Роскова, Г. П. Влияние объемов и радиусов каналов щелочборатной фазы ликвировавших натриевоборосиликатных стекол на скорость их взаимодействия с кислотой / Г. П. Роскова, Т. В. Антропова, Т. С. Цехомская, И. Н. Анфимова // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 11, № 5. – С. 578–586.

45. Takamori, T. HCl Leaching Rate and Microstructure of Phase-Separated Borosilicate Glasses / T. Takamori, M. Tomozawa // Journal of the American Ceramic Society. – 1978. – V. 61, N 11/12. – P. 509–512.

46. Вензель, Б. И. Исследование зависимости скорости выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных стекол от концентрации и природы сильных минеральных кислот / Б. И. Вензель, Л. Г. Сватовская, И. М. Мельникова // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24, № 2. – С. 187–194.

47. Жданов, С. П. Влияние соотношения $V_2O_5:R_2O$ в щелочноборосиликатных стеклах на их химические свойства в связи с изменениями структуры / С. П. Жданов, Л. С. Ястребова, Е. В. Коромальди, Л. В. Александрова // Стеклообразное состояние : тр. 5 Всесоюз. совещ. (Ленинград, 26-30 мая 1969 г.). – Л.: Наука, Ленинград. отд-ние, 1971. – С. 302–306.

48. Цыганова, Т. А. Влияние присутствия KCl в кислотном растворе на выщелачивание двухфазных натриевоборосиликатных стекол / Т. А. Цыганова, Т. В. Антропова, Т. Г. Костырева // Физика и химия стекла – 1996. – Т. 22, № 4. – С. 541–550.

49. Костюк, Г. К. Распределение показателя преломления по толщине пластин из микропористого стекла разного состава и толщины / Г. К. Костюк, Г. П. Роскова, О. В. Мазурин, Е. Б. Яковлев // Физика и химия стекла – 1993. – Т. 19, № 4. – С. 642–651.

50. Жданов, С. П. Химическая устойчивость щелочносиликатных стекол и ее связь с координацией катионов. Вакансионный механизм выщелачивания / С. П. Жданов // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4, № 5. – С. 505–514.

51. Жданов, С. П. Зависимость химической устойчивости щелочносиликатных стекол от особенностей их катионкислородной структуры / С. П. Жданов // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4, № 5. – С. 515–521.
52. Жданов, С. П. О взаимном влиянии ионов натрия и калия на их диффузию при выщелачивании стекол ряда $(20-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ / С. П. Жданов // Физика и химия стекла. – 1983. – Т. 9, № 6. – С. 716–724.
53. Doremus, R. H. Mixed-alkali effect and interdiffusion of Na and K ions in glass / R. H. Doremus // Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – V. 57, N 11. – P. 478–480.
54. Жданов, С. П. Эффект двух щелочей в кинетике выщелачивания стекол состава $(25-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ / С. П. Жданов, И. М. Мельникова, Л. Я Суслова // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13, № 1. – С. 79–87.
55. Пронкин, А. А. О проводимости двущелочных боросиликатных стекол систем $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ / А. А. Пронкин, В. Е. Коган // Физика и химия стекла. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 138–141.
56. Isard, J. O. The mixed alkali effect in glass / J. O. Isard // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1969. – V. 1. – P. 235–261.
57. Коган, В. Е. Теория полищелочного эффекта Р. Л. Мюллера – О. В. Мазурина / В. Е. Коган // Известия Рос. гос. педагогического университета им. А. И. Герцена. Химия. – 2012. – №153-2. – С. 20–29.
58. Мюллер, Р. Л. Концентрационная зависимость электропроводности борных и силикатных стекол / Р. Л. Мюллер // Журнал технической физики. – 1956. – Т. 26, № 12. – С. 2614–2627.
59. Коган, В. Е. Миграция носителей заряда в стеклах с различной природой проводимости : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Коган Вадим Ефимович. – СПб., 1992. – 441 с.
60. Todorovic, M. Study of the mixed alkali effect in glasses and its relation to glass structure and alkali ion content / M. Todorovic, L. Radonjić // Ceramics International. – 1989. – V. 15, N 6. – P. 383–388.

61. Макарова, Т. М. Химическая устойчивость боросиликатных стекол, содержащих два щелочных окисла / Т. М. Макарова // Журнал прикладной химии. – 1964. – Т. 37, № 1. – С. 200–202.
62. Пронкин, А. А. Электропроводность стекол системы $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ / А. А. Пронкин, В. Е. Коган // Физика и химия стекла. – 1988. – Т. 14, № 3. – С. 408–412.
63. Пронкин, А. А. Электрические свойства боросиликатных стекол состава $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (40-x)\text{SiO}_2$ / А. А. Пронкин, В. Е. Коган // Физика и химия стекла. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 142–144.
64. Варгин, В. В. Производство цветного стекла / В. В. Варгин; под. ред. И. В. Гребенщикова. – М.: Гизлегпром, 1940. – 283 с.
65. Carl, R. UV-visible-near infrared spectroscopy of alkali lime aluminosilicate glasses doped with iron / R. Carl, S. Gerlach, C. Russel // Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology. Pt. B. – 2011. – V. 52, N. 2. – P. 53–58.
66. Amal, P. Effect of thermal stabilization on redox equilibria and colour of glass / P. Amal // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1985. – V. 71, N 1/3. – P. 269–278.
67. Freude, E. Iron in glass melts – A voltammetric investigation / E. Freude, C. Russel // Glastechnische Berichte. – 1990. – V. 63, N 7. – P. 193–197.
68. Russel, C. Voltammetric studies in a soda-lime-silica glass melt containing two different polyvalent ions / C. Russel, E. Freude // Glastechnische Berichte. – 1990. – V. 63, N 2. – P. 149–153.
69. Wiedenroth, A. Thermodynamics of the redox equilibrium $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and the diffusivity of iron in $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{MgO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ ($x=0-20$) melts / A. Wiedenroth, C. Russel // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – V. 297, N 2/3. – P. 173–181.
70. Gerlach, S. A voltammetric study on the thermodynamics of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -equilibrium in alkali–lime–alumosilicate melts / S. Gerlach, O. Clausen, C. Russel // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1999. – V. 248, N 1. – P. 92–98.

71. Traverse, J. P. Spectrophotometric analysis of ferrous, ferric and total iron content in soda-lime-silica glass / J.-P. Traverse, T. Togaanidis, C. Ades // *Glastechnische Berichte*. – 1992. – V. 65, N 8. – P. 201–206.
72. Cottrell, E. High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES / E. Cottrell, K. A. Kelley, A. Lanzirotti, R. A. Fischer // *Chemical Geology*. – 2009. – V. 268, N 3/4. – P. 167–179.
73. Carl, R. The effect of composition on UV–vis–NIR spectra of iron doped glasses in the systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ / R. Carl, S. Gerlach, C. Russel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – V. 353, N 3. – P. 244–249.
74. Weigel, C. Nature and distribution of iron sites in a sodium silicate glass investigated by neutron diffraction and EPSR simulation / C. Weigel, L. Cormier, G. Calas, L. Galois, D. T. Bowron // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – V. 354, N 52/54. – P. 5378–5385.
75. Левицкий, И. А. Влияние оксидов железа на свойства и структуру глазурных стекол / И. А. Левицкий // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 4. – С. 11–14.
76. Мулеванов, С. В. Валентно-координационное состояние железа в многокомпонентных стеклах пироксенового состава / С. В. Мулеванов, В. З. Блисковский, В. В. Коровушкин, А. И. Смирнова // *Физика и химия стекла*. – 1986. – Т. 12, № 6. – С. 722–725.
77. Арбузов, В. И. Влияние окислительно-восстановительных условий варки на соотношение ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в алюмокалиевобариевофосфатном стекле / В. И. Арбузов, М. В. Ворошилова, П. Е. Гусев, С. И. Никитина, Ю. К. Федоров // *Физика и химия стекла*. – 2007. – Т. 33, № 6. – С. 769–776.
78. Хауфе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхностях. Ч. 2 / К. Хауфе; пер. с нем. А. Б. Шехтера. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1963. – 275 с.
79. Плюснина, И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И. И. Плюснина. – М.: МГУ, 1967. – 190 с.
80. Пшенко, О. А. Исследование железосодержащих натриевоборосиликатных двухфазных и пористых стекол методами оптической

спектроскопии / О. А. Пшенко, М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла – 2016. – Т. 4, № 1. – С. 47–53.

81. Hostetter, J. The dissociation of ferric oxide in air / J. C. Hostetter, R. B. Sosman // Journal of the American Chemistry Society. – 1916. – V. 38, N 6. – P. 1188–1198.

82. Белов, К. П. Загадки магнетита / К. П. Белов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 4. – С. 71–76.

83. Wervey, E. J. W. Electronic conductivity and transition point of magnetit («Fe₃O₄») / E. J. W. Wervey, P.W. Haaijman // Physica. – 1941. – V. 8, N 9. – P. 979–987.

84. Итоги науки и техники. Серия «Кристаллохимия». Т. 12 / науч. ред. Э. А. Гилянская. – М.: ВИНТИ, 1977. – 252 с.

85. Херд, К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах / К. М. Херд // Успехи физических наук. – 1984. – Т. 142, № 2. – С. 331–355.

86. Аплеснин, С. С. Орбитальное упорядочение в магнетике выше температуры Вервея индуцируемое давлением / С. С. Аплеснин, Г. И. Баринов // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 10. – С. 1858–1861.

87. Кокшаров, Ю. А. Особенности магнитных свойств наночастиц магнетита вблизи температуры Вервея / Ю. А. Кокшаров, И. А. Волков, В. Н. Никифоров, С. Н. Поляков, А. В. Волков, М. А. Москвина, В. Д. Кузнецов, Г. Б. Хомутов // Нелинейный мир. – 2005. – Т. 1-2, № 3. – С. 101–106.

88. Walz, F. The Verwey transition – a topical review / F. Walz // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – V. 14, N 12. – P. R285–R340.

89. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ : учеб. пособие для вузов / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1985. – 592 с.

90. Кручинин, Ю. Д. Железоборный координационный эффект в щелочных железоборосиликатных стеклах / Ю. Д. Кручинин, Д. Ю. Кручинин, П. И. Булер // ДАН СССР. – 1986. – Т. 287, № 6. – С. 1422–1425.

91. Митрофанов, К. П. Спектры ЯГР и структура железосодержащих стекол / К. П. Митрофанов, Т. А. Сидоров // В сб.: Стеклообразное состояние. Л.: Наука. – 1971. – С. 219–221.
92. Hiraο, K. Moessbauer and ESR analyses of the distribution of Fe³⁺ in the Leucite-Type Iron Silicate Glasses and Crystals / K. Hiraο, N. Soga, M. Kunugi // Journal of the American ceramic society. – 1979. – V. 62, No 1–2. – P. 109–110.
93. Варгин, В. В. Особенности поведения ионов железа в ликвирующих стеклах / В. В. Варгин, В. И. Скороспелова, С. А. Степанов // Неорганические материалы. – 1976. – Т. 12, №1. – С. 91–94.
94. Милуков, Е. М. Влияние ликвационной структуры стекол на их прозрачность в ближней УФ и видимой областях / Е. М. Милуков // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3, № 1. – С. 59–61.
95. Pat. 4395271 USA. Method for making porous magnetic glass and crystal-containing structures / Beall G. H., Mansfield G. R., Schreurs, J W. H. – опубл. 07.26.1983.
96. Enke, D. Porous glasses in the 21st century – a short review / D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – N. 60. – P. 19–30.
97. Гребенщиков, И. В. О химической стойкости стекла / И. В. Гребенщиков, Т. А. Фаворская. – М.: Оборонгиз, 1931. – 26 с. – (Тр. ГОИ; т. 7, вып. 72).
98. Жданов, С. П. Пористые стекла и их структура / С. П. Жданов // Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. – 1987. – Jg. 36, Hf. 5/6. – S. 817–830.
99. Молчанова, О. С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла / О. С. Молчанова – М.: Оборонгиз, 1961. – 163 с.
100. Rouquerol, J. Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haines, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger // Pure and Applied Chemistry. – 1994. – V. 66, N. 8. – P. 1739–1758.

101. Antropova, T. V. The physical-chemical model of leaching process of the phase-separated alkali borosilicate glasses and formation of porous glass structure / T. V. Antropova // Физика и химия стекла – 2012. – Т. 38, № 6. – С. 806–811.

102. Антропова, Т. В. О механизме извлечения Na_2O и B_2O_3 из нестойкой фазы ликвидировавшихся натриевоборосиликатных стекол в растворы азотной кислоты / Т. В. Антропова, Б. А. Шахматкин, И. Г. Полякова // Физика и химия стекла. – 1988. – Т. 14, № 3. – С. 453–462.

103. Рахимова, О. В. Кинетика структурирования кремнезема в растворах, полученных при кислотной проработке однофазных щелочноборосиликатных стекол / О. В. Рахимова, Т. А. Цыганова, Т. В. Антропова, Т. Г. Костырева // Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25, № 5. – С. 474–483.

104. Рахимова, О. В. Спектрофотометрическое определение молекулярных форм кремнезема в растворе в процессе выщелачивания натриевоборосиликатного стекла / О. В. Рахимова, Т. А. Цыганова, Т. В. Антропова, Т. Г. Костырева // Физика и химия стекла. – 2000. – Т. 26, № 3. – С. 436–441.

105. Титова, Г. И. К вопросу об изучении кинетики выщелачивания натриевоборосиликатных стекол в кислотах и отложениях слоистых осадков («стратт») в образующемся пористом стекле / Г. И. Титова, Д. П. Добычин, Т. М. Буркат // XXVI Герценовские чтения. – Л.: Химия, 1973. – С. 95–104.

106. Бекман, В. В. Кинетика перехода кремнезема в раствор в процессе выщелачивания натриевоборосиликатных (НБС) стекол / В. В. Бекман, Т. М. Буркат, В. Н. Швецова // XXX Герценовские чтения. – Л.: Химия, 1977. – С. 95 – 104.

107. Antropova, T. Morphology of the Porous Glasses. Colloid-Chemical Aspect / T. Antropova // Optica Applicata. – 2008. – V. 38, N 1. – P. 5–16.

108. Kreisberg, V.A. Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors / V. A. Kreisberg, T. V. Antropova // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – V. 190, N 1. – P. 128–138.

109. Антропова, Т. В. Особенности физико-химических процессов проработки двухфазных натриевоборосиликатных стекол в растворах кислот / Т. В. Антропова, О. В. Мазурин // Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16, № 3. – С. 424—430.

110. Смирнова, И. С. Влияние температуры щелочного раствора на процесс проработки микропористых пластин для получения макропористых стекол / И. С. Смирнова // Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16, № 5. – С. 828–830.

111. Рощина, Ю. В. Получение образцов макропористых стекол из микропористых пластин толщиной более 2 мм / Ю. В. Рощина // Физика и химия стекла. – 1993. – Т. 19, № 2. – С. 366–374.

112. Буркат, Т. М. Макрокинетика травления пористого стекла щелочью / Т. М. Буркат, Д. П. Добычин // Физика и химия стекла. – 1992. – Т. 18, № 2. – С. 129–140.

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

114. Крейсберг, В. А. Соотношение микро- и мезопористой подструктур при удалении коллоидного кремнезема из пористых стекол в процессе щелочной обработки / В. А. Крейсберг, В. П. Ракчеев, Т. В. Антропова // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76, № 2. – С. 179–188.

115. Pat. 2106744 USA. Treated borosilicate glass / Hood H. P., Nordberg M. E. – опубл. 01.02.1938.

116. А. с. СССР. Способ получения кварцеидного стекла / З. Д. Алексеева [и др.]. – № 631470; Бюл. 1978. № 41.

117. Буркат, Т. М. Адсорбционное обезвоживание низкомолекулярных жирных кислот пористыми стеклами – молекулярными ситами / Т. М. Буркат, Д. П. Добычин, С. П. Жданов // ДАН СССР. – 1963. – Т. 150, № 6. – С. 1293–1295.

118. ОСТ 3 – 5692 – 84. Пластины пористые из стекла ДВ-1. Введ. 1984-06-22.
119. Fujimoto, O. Adsorption of water-vapor on porous vycor glass / O. Fujimoto, H. Inoue // Chemical Industry (Japan). – 1985. – V. 11, N 1. – P. 41–47.
120. Mackenzie, J. D. New applications of glass / J. D. Mackenzie // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1977. – V. 26, N. 1/3. – P. 458–481.
121. Pat. 435836 USA. Determination and desulfurization of oil / Peters A. W. – опубл. 09.11.82.
122. Pat. 57-75139 Japan. Porous glass as a heavy metal ion absorbent / Toyobo C. – опубл. 11.05.82.
123. Sakka, S. Immobilization of enzymes on ceramic substates / S. Sakka // Kagaku Sochi. – 1983. – V. 25, N 3. – P. 52–58.
124. Ермакова, Т. П. Исследование разделительных характеристик мембран пористого стекла для обратного осмоса / Т. П. Ермакова, Н. И. Ананич, Г. В. Поляков // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т. 50, № 5. – С. 1015–1019.
125. Pat. 57-170263 Japan. Adsorbents for blood protein fractionation / Puraray C. – опубл. 20.10.82.
126. Вейко, В. П. Лазерное формирование оптических элементов / В. П. Вейко, Г. К. Костюк, Г. П. Роскова, Т. С. Цехомская, В. А. Чуйко, Е. Б. Яковлев. – Л.: ЛДНТП, 1988. – 20 с.
127. Есикова, Н. А. Разработка микрофлюидного устройства с оптическим иммуносенсорным элементом на основе натриевоборосиликатного пористого стекла : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.01 / Есикова Надежда Александровна. – СПб., 2013. – 118 с.
128. Гирсова, М. А. Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Гирсова Марина Андреевна. – СПб., 2015. – 170 с.

129. Мешковский, И. К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц / И. К. Мешковский. – СПб.: Изд. СПб ГИТМО (технического университета), 1998. – 332 с.

130. Сергеев, Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г. Б. Сергеев // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 22–29.

131. Антропова, Т. В. Структурные преобразования в термически модифицированных пористых стеклах / Т. В. Антропова, И. А. Дроздова, Т. Н. Василевская, А. В. Волкова, Л. Э. Ермакова, М. П. Сидорова // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 154–170.

132. Цыганова, Т. А. Влияние состава щелочно-боросиликатного стекла и выщелачивающего раствора на структуру наноразмерных пористых стекол / Т. А. Цыганова, Т. В. Антропова, О. В. Рахимова // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34, № 2. – С. 289–291.

133. Антропова, Т. В. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание в видимой спектральной области / Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, Г. Ф. Головина // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 6. – С. 755–766.

134. Столяр, С. В. Новые двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла для получения нанопористых материалов с магнитными свойствами / С. В. Столяр, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, Т. В. Антропова. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. ИМФ НАН Украины. – 2011. – Т. 9, № 2. – С. 433–440.

135. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

136. Konon, M. Leaching of the phase-separation Glasses in $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system / M. Konon, T. Antropova, T. Kostyрева, I. Drozdova, I. Polyakova // Chemical Technology. – 2016. – V. 67, N 1. – P. 7–12.

137. Любин, Дж. Справочник по композиционным материалам : в 2 кн. Кн. 1 / Дж. Любин; пер. с англ. под ред. Б. Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
138. Балакирев, В. Г. Трехмерные сверхрешетки в матрицах опалов / В. Г. Балакирев, В. Н. Богомолов, Ю. А. Кумзеров, В. П. Петрановский, С. Г. Романов, А. А. Самойлович // Кристаллография. – 1993. – Т. 38, № 3. – С. 111–120.
139. Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use / D. W. Breck. – New York: A Wiley-Interscience publication, 1974. – 771 p.
140. Pundsack, F. L. The pore structure of chrysolite asbestos / F. L. Pundsack // The Journal of Physical Chemistry. – 1961. – V. 65, N 30. – P. 30–33.
141. Hulteen, J. C. Nanoparticles and nanostructured films / J. C. Hulteen, C. R. Martin; ed. J.H. Fendler. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1998. – 468 p.
142. Mishina, E. D. Ferroelectrics templated in nanoporous silicon membranes / E. D. Mishina, N. E. Sherstyuk, V. I. Stadnichuk, K. A. Vorotilov, V. A. Vasil`ev, A. S. Sigov, O. M. Zhigalina, N. Ohta, S. Nakabayashi // Ferroelectrics. – 2003. – V. 286. – P. 205–211.
143. Narehood, D. G. Diffusion of H₂ adsorbed on single-walled carbon nanotubes / D. G. Narehood, J. V. Pearce, P. C. Eklund, P. E. Sokol, R. E. Lechner, J. Pieper, J. R. D. Copley, J. C. Cook // Physical Review. B. – 2003. – V. 67, N 20. – P. 205409.
144. Golberg, D. Boron Nitride Nanotubes / D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, C. Zhi // Advanced Materials. – 2007. – V. 19, N 18. – P. 2413–2432.
145. Levitz, P. Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption / P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, J. M. Drake // The Journal of Chemical Physics. – 1991. – V. 95, N 8. – P. 6151–6161.
146. Cizman, A. Size-driven ferroelectric-paraelectric phase transition in TGS nanocomposites / A. Cizman, T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova,

E. Rysiakiewicz-Pasek, E. B. Radoewska, R. Poprawski // Journal of Nanoparticle Research. – 2013. – V. 15. – Article 1807. DOI 10.1007/s11051-013-1807-y.

147. Colla, E. V. Ferroelectric phase transition in materials embedded in porous media / E. V. Colla, A. V. Fokin, E. Yu. Koroleva, Yu. A. Kumzerov, S. B. Vakhrushev, B. N. Savenko // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 12, N 5/8. – P. 963–966.

148. Rysiakiewicz-Pasek, E. Properties of porous glasses with embedded ferroelectric materials/ E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Urbanowicz, A. Sieradzki // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – V. 352, N 40/41. – P. 4309–4314.

149. Суздаев, И. П. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства / И. П. Суздаев, П. И. Суздаев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 3. – С. 203–240.

150. Головань, Л. А. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем / Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 6. – С. 619–638.

151. Парфеньева, Л. С. Рассеяние фононов на границах малых кристаллов, помещенных в диэлектрическую матрицу пористого стекла / Л. С. Парфеньева, И. А. Смирнов, А. В. Фокин, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 2. – С. 359–363.

152. Парфеньева, Л. С. Теплопроводность NaCl, находящегося в хаотически расположенных каналах пористого стекла / Л. С. Парфеньева, И. А. Смирнов, А. В. Фокин, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1207–1211.

153. Барышников, С. В. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский, Е. В. Стукова, Tien Cheng, W. Bohlmann, D. Michel // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1172–1176.

154. Горелик, В. С. Оптические и диэлектрические свойства наноструктурированных фотонных кристаллов, заполненных сегнетоэлектриками и металлами / В. С. Горелик // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 7. – С. 1252–1258.

155. Смоленский, Г. А. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский // Успехи физических наук. – 1957. – Т. 62, № 5. – С. 41–69.

156. Малиненко, В. П. Поляризация сегнетоэлектриков. Методические указания к лабораторной работе для студентов 4 курса специальности «Твердотельная электроника и микроэлектроника» / В. П. Малиненко. – Петрозаводск: Изд-во Петрозаводского гос. ун-та, 2000. – 16 с.

157. Малиненко, В. П. Фазовый переход в сегнетоэлектриках. Температура фазового перехода. Методические указания к лабораторной работе для студентов 4 курса специальности «Твердотельная электроника и микроэлектроника» / В. П. Малиненко, А. Л. Пергамент. – Петрозаводск: Изд-во Петрозаводского гос. ун-та, 2000. – 20 с.

158. Желудев, И. С. Основы сегнетоэлектричества / И.С. Желудев. - М.: Атомиздат, 1973. – 472 с.

159. Струков, Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. - 2-е изд. - М.: Наука. Гл. редакция физико-математической литературы, 1995. – 292 с.

160. Рабе, К. М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Ана, Ж. - М. Трискона; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 440 с.

161. Aydinol, M. K. A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and CaCO_3 / M. K. Aydinol, J. V. Mantese, S. P. Alpay // Journal of physics: Condensed Matter. – 2007. – V. 19. – P. 496210 (23pp). doi:10.1088/0953-8984/19/49/496210.

162. Bridgman, P.W. Polymorphic changes under pressure of the univalent nitrates / P. W. Bridgman // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. – 1916. – N. 51. – P. 581–625.

163. Holden, J. R. Crystal structures of three solid solution phases of ammonium nitrate and potassium nitrate / J. R. Holden, C. W. Dickinson // *Journal of Physical Chemistry*. – 1975. – V. 79, N 3. – P. 249–256.
164. Nimmo, J. K. The crystal structures of γ - and β -KNO₃ and the $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$ phase transformations / J. K. Nimmo, B. W. Lucas // *Acta Crystallographica. B*. – 1976. – V. 32. – P. 1968–1971.
165. Savada, S. Ferroelectricity in the Phase III of KNO₃ / S. Savada, S. Nomura, S. Fujii // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1958. – V.13, N 12. – P.1549.
166. Diequez, O. First-principles calculations for insulators at constant polarization / O. Diequez, D. Vanderbilt // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 96, N 5. – P. 056401.
167. Барышников, С. В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей KNO₃–AgNO₃ в нанопористых силикатных матрицах / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский, Е. В. Стукова, Cheng Tien, D. Michel // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 365–369.
168. Scott, J. F. Raman spectroscopy of submicron KNO₃ films / J. F. Scott, M. Zhang, R. B. Godfrey, C. Araujo, L. McMillan // *Physical Review. B*. – 1987. – V. 35. – P. 4044.
169. Scott, J. F. *Ferroelectric Memories* / J. F. Scott. - Luxembourg: Springer, 2000. – 248 p. – (Advanced Microelectronics; v. 3).
170. Lines, M. E. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* / M. E. Lines, A. M. Glass. – Oxford: Clarendon Press, 2001. – 680 p.
171. Scott, J. F. Properties of ceramic KNO₃ thin-film memories / J. F. Scott, H. M. Duiker, P. D. Beale, B. Pouligny, K. Dimmler, M. Parris, D. Butler, S. Eaton // *Physica B+C*. – 1988. – V. 150, N 1/2. – P. 160–167.
172. Baryshnikov, S. V. Stabilization of ferroelectricity in KNO₃ embedded into MCM-41 molecular sieves / S. V. Baryshnikov, E. V. Charnaya, A. Yu. Milinskiy, Yu. A. Shatskaya, Cheng Tien, D. Michel // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – V. 405, N 16. – P. 3299–3302.

173. Sieradzki, A. Calorimetric Investigations of Phase Transitions in KNO_3 Embedded Into Porous Glasses / A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Ciżman, R. Poprawski // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 402, N 1. – P. 60–65.

174. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 162. – P. 665–686.

175. Веневцев, Ю. Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов; под ред. Г. С. Жданова. – М.: Наука, 1982. – 224 с.

176. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // *Успехи физических наук*. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.

177. Смоленский, Г. А. Сегнетомагнетики / Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис // *Успехи физических наук*. – 1982. – Т. 137, № 7. – С. 415–448.

178. Ma, J. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23, N 9. – P. 1062–1087.

179. Бунина, О. А. Структура многослойных гетероструктур на основе феррита висмута и титаната бария-стронция / О. А. Бунина, Д. В. Стрюков, Ю. И. Головкин, В. М. Мухортов // *Вестник южного научного центра*. – 2014. – Т. 10, № 3. – С. 24–28.

180. Zheng, H. Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Nanostructures / H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh // *Science*. – 2004. – V. 303, N 5658. – P. 661–663.

181. Покатилов, В. С. Особенности локальных структурных, валентных и магнитных состояний ионов железа в перовските $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ / В. С. Покатилов, А. О. Коновалова, В. В. Покатилов // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, № 4. – С. 667–672.

182. Халитов, Н. И. Ионно-лучевой синтез и исследование нанокompозитных мультиферроиков на основе титаната бария с наночастицами 3d-металлов / Н. И. Халитов, Н. М. Лядов, В. Ф. Валеев, Р. И. Хайбуллин,

И. А. Файзрахманов, Е. Н. Дулов, Л. Р. Тагиров, Ш. З. Ибрагимов, К. Е. Приходько, В. В. Роддатис, М. Maksutoglu, S. Kazan, F. A. Mikailzade // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1187–1196.

183. Филиппов, Д. А. Нелинейный магнитоэлектрический эффект в композиционных мультиферроиках / Д. А. Филиппов, В. М. Лалетин, Т. О. Фирсова // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 5. – С. 944–948.

184. Nan, C. W. Coupled magnetic–electric properties and critical behavior in multiferroic particulate composites / C. W. Nan, N. Cai, L. Liu, J. Zhai, Y. Ye, Y. Lin // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 94. – P. 5930.

185. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. – 2006. – V. 442, N 7104. – P. 759.

186. Freeman, A. J. Magnetoelectric interaction phenomena in crystals / A. J. Freeman, H. Schmid. – London (Newark): Gordon and Breach Science Publishers, 1975. – 228 p.

187. Патент RU 2540754 "Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами" / Антропова Т. В., Анфимова И. Н., Дроздова И. Н., Костырева Т. Г., Полякова И. Г., Пшенко О. А., Столяр С. В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2013154214; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.

188. Патент RU 2594183 «Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла» / Антропова Т. В., Пшенко О. А., Анфимова И. Н., Дроздова И. А.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2015113421; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22.

189. Артамонова, М. В. Химическая технология стекла и ситаллов / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский и др.; под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

190. А.С. № 513018. Способ получения пористого стекла. Анфимова И. Н., Баханов В. А., Дульнева Е. Г., Костюк Г. К., Мазурин О. В., Роскова Г. П., Цехомская Т. С.; опубл. 23.02.1991. Бюл. № 7.
191. Cizman, A. Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics / A. Cizman, W. Bednarski, T.V. Antropova, O. Pshenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Waplak, R. Poprawski // Composites. Pt. B. – 2014. – N 64. – P. 16–23.
192. Полуэктов, Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н. С. Полуэктов. – М.: Химия, 1967. – 307 с.
193. Пирютко, М. М. Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах / М. М. Пирютко, Н. В. Бенедиктова-Лодочникова // Журнал аналитической химии. – 1970. – Т. 25, № 1. – С. 136–141.
194. Пирютко, М. М. Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремне-молибденового комплекса / М. М. Пирютко, Н. В. Бенедиктова, Л. Ф. Корсак // Стекло и керамика. – 1981. – № 8. – С. 30–31.
195. Шваренбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шваренбах, Г. Флашка. – Л.: Химия, 1965. – 360 с.
196. Белопольский, М. П. Химический анализ горных пород и минералов / М. П. Белопольский, Н. Ю. Бунакова, Н. А. Михайлова и др.; под ред. Н. П. Попова, И. А. Столяровой. – М.: Недра, 1974. – 248 с.
197. Зайдель, А. Н. Погрешности измерений физических величин / А. Н. Зайдель. – Л.: Наука, 1985. – 112 с.
198. Глоэр, О. М. Практические методы в электронной микроскопии / под ред. О. М. Глоэра; пер. с англ. В. Н. Верцнера. – Л.: Машиностроение, 1980. – 375 с.
199. Григоров, О. Н. Электрокинетические свойства капиллярных систем / О. Н. Григоров, З. П. Козьмина, А. В. Маркович, Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Изд-во АН СССР, 1956. – 352 с.

200. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemistry Society. – 1938. – V. 60, N 2. – P. 309–319.

201. Василевская, Т. Н. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т. Н. Василевская, Т. В. Антропова // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 12. – С. 2386–2393.

202. Айлер, Р. Химия кремнезема. Т.1, 2. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 1128 с.

203. Пирютко, М. М. Состояние кремневой кислоты в растворе и методы ее колориметрического определения / М. М. Пирютко, Ю. А. Шмидт // Известия АН СССР. Отд-ние хим. наук. – 1953. – № 4. – С. 607–614.

204. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – Л.: Химия, 1965. – 976 с.

205. Антропова, Т. В. Микрокристаллические неоднородности внутри пористого стекла / Т. В. Антропова, И. А. Дроздова, Т. А. Цыганова // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24, № 4. – С. 524–531.

206. Беккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.

207. Драго Р. Физические методы в химии. Том 1. / Р. Драго. – М.: Мир, 1981. – 424 с.

208. Конон, М. Ю. Влияние относительного объема проводящей фазы на электропроводность ликвидированных стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / М. Ю. Конон, Т. В. Антропова, И. А. Дроздова // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43, № 5. – С. 543–546.

209. Пшенко, О. А. Структура и структурно-чувствительные свойства двухфазных стекол системы $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$) / О. А. Пшенко, С. В. Столяр, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, М. Ю. Конон // Тезисы докладов 19 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 4 т.,

Волгоград, 25 – 30 сент. 2011 г. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – Т. 2. – С. 523.

210. Столяр, С. В. Критерий оценки двухфазности стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по данным дилатометрии / С. В. Столяр, М. Ю. Конон, И. А. Дроздова, И. Н. Анфимова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40, № 3. – С. 391–396.

211. Мазурин, О. В. Стеклование / О. В. Мазурин. – Л.: Наука, 1986. – 158 с.

212. Немилов, С. В. Оптическое материаловедение: оптические стекла: учеб. пособие / С. В. Немилов. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.

213. Пшенко, О. А. Синтез и исследование структуры, химической устойчивости и оптических свойств двухфазных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О. А. Пшенко // Тезисы докладов 11 Молодежной научной конференции ИХС РАН, Санкт-Петербург, 9 – 10 дек. 2010 г. – СПб.: ЛЕМА, 2010. – С. 125–127.

214. Feil, D. The density of sodium borosilicate glasses related to atomic arrangements / D. Feil, S. Feller // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1990. – V. 119, N 1. – P. 103–111.

215. Barlet, M. $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ density: A comparison of experiments, simulations and theory / M. Barlet, A. Kerrache, J. M. Delaye, C. L. Rountree // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – V. 382. – P. 32–44.

216. Doweidar, H. The density of sodium borosilicate glasses in relation to the microstructure / H. Doweidar // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1992. – V. 53, N. 6. – P. 807–814.

217. Пшенко, О. А. Оптические свойства двухфазных стекол системы $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}$) / О. А. Пшенко, И. В. Кухтевич, З. Г. Тюрнина, О. Н. Королева // Сборник трудов 10 Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 4 – 7 окт. 2011 г. – Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2011. – С. 81.

218. Евстапов, А. А. Исследование пористых стекол методами оптической спектроскопии / А. А. Евстапов, Н. А. Есикова, Т. В. Антропова // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75, № 4. – С. 71–77.

219. Плюснина, И. И. Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюснина. – М.: МГУ, 1976. – 175 с.

220. Гирсова, М. А. Синтез и исследование висмутсодержащих высококремнеземных стекол методом ИК спектроскопии / М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Л. Н. Куриленко, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41, № 1. – С. 127–132.

221. Лазарев, А. Н. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги / А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатьев. – Л.: Наука, 1975. – 296 с.

222. Todea, M. Vibrational spectroscopic study on iron doped silica-bismuthate glasses and glass ceramic / M. Todea, S. Simon // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2007. – V. 9, N 3. – P. 621–624.

223. Lal, R. Infrared spectroscopic study of zinc doped iron borate glasses / R. Lal, N. D. Sharma // Indian journal of pure and applied physics. – 2005. – V. 43. – P. 828–832.

224. Пшенко, О. А. Электрические свойства двухфазных и пористых стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О. А. Пшенко // Тезисы докладов 12 Молодежной научной конференции ИХС РАН в рамках Российской конференции – научной школы для молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения»: к 80-летию академика Я. Б. Данилевича, Санкт-Петербург, 23 нояб. 2011 г. – СПб.: ЛЕМА, 2011. – С. 14.

225. Пшенко, О. А. Исследование полищелочного эффекта в стеклообразующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, используемой для синтеза нанопористых диэлектрических матриц / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, Т. Г. Костырева, Г. Ф. Головина // Тезисы докладов 3 Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012:

Россия – Украина – Беларусь», Санкт-Петербург, 19 – 22 нояб. 2012 г. – СПб.: ЛЕМА, 2012. – С. 404.

226. Мюллер, Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ: сб. тр. /Р. Л. Мюллер. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. – 251 с.

227. Антропова, Т. В. О влиянии размеров фазовых образований на скорость кислотной проработки пластин двухфазных натриевоборосиликатных стекол / Т. В. Антропова, Т. Г. Костырева, Г. П. Роскова // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 11, № 5. – С. 630–631.

228. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 491 с.

229. Пшенко, О. А. Синтез и электрические свойства нанокompозитов <Пористое стекло + KNO_3 > / О. А. Пшенко // Тезисы докладов 13 Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра»: к 125-летию академика И. В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, 9 – 10 июля 2012 г. – СПб.: ЛЕМА, 2012. – С. 81–84.

230. Gutina, A. Dielectric relaxation in porous glasses / A. Gutina, T. Antropova, E. Rysiakiewicz-Pasek, K. Virnik, Yu. Feldman // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – V. 58, N 3. – P. 237–254.

231. Лапшин, А. Е. Структура сегнетоэлектрической фазы KNO_3 , сформированной в матрице нанопористого стекла / А. Е. Лапшин, М. Ю. Арсентьев, О. А. Пшенко, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38, № 6. – С. 817–819.

232. Арсентьев, М. Ю. Структура сегнетоэлектрической фазы KNO_3 , интеркалированной в пористое стекло / М. Ю. Арсентьев, О. А. Пшенко // Тезисы докладов 13 Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра»: к 125-летию академика И. В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, 9 – 10 июля 2012 г. – СПб.: ЛЕМА, 2012. – С. 16–18.

233. Pshenko, O. A. Nanocomposites “porous glass- KNO_3 ”: structure and electric properties / O. A. Pshenko, M. Yu. Arsent'ev, T. V. Antropova,

A. E. Lapschin, I. N. Anfimova // Abstract book of the 17th International Zeolite Conference (17th IZC), Moscow, 7 – 12 July 2013. – Moscow, 2013. – P. 571–572.

234. Антропова, Т. В. Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах / Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, И. В. Голосовский, Ю. А. Кибалин, А. А. Набережнов, Н. И. Поречная, О. А. Пшенко, А. В. Филимонов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 10. – С. 1977–1982.

235. Koroleva, E. Dielectric properties of two-phases and porous ferriferous glasses / E. Koroleva, D. Burdin, T. Antropova, N. Porechnaya, A. Naberezhnov, I. Anfimova, O. Pshenko // Optica Applicata. – 2012. – V. 42, N 2. – P. 287–294.

236. Поречная, Н. И. Морфология железосодержащих стекол при различных концентрациях гематита / Н. И. Поречная, А. А. Набережнов, И. А. Дроздова, И. Н. Анфимова, О. А. Пшенко // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2012. – № 4 (158). – С. 22–28.

237. Королева, Е. Ю. Магнитострикция и намагниченность железосодержащих стекол / Е. Ю. Королева, А. А. Набережнов, В. И. Нижанковский, Н. И. Поречная // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2013. – № 2 (170). – С. 144–148

238. Naberezhnov, A. Morphology and Magnetic Properties of Ferriferous Two-Phase Sodium Borosilicate Glasses /A. Naberezhnov, N. Porechnaya, V. Nizhankovskii, A. Filimonov, B. Nacke// The Scientific World Journal. – 2014. – V. 2014. – Article ID 320451. doi.org/10.1155/2014/320451

239. Королева, Е. Влияние магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в KN_2PO_4 , внедренном в магнитное пористое стекло / Е. Королева, А. Набережнов, V. Nizhankovskii, П. Ванина, А. Сысоева // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41, №. 20. – С. 24–29.

240. Набережнов, А. А. Внутренняя структура магнитных пористых стекол и сегнетоэлектрических наноккомпозитов на их основе / А. А. Набережнов,

V. Ryukhtin, A. A. Сысоева // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, №2. – С. 367–372.

241. Antropova, T. Structure of the magnetic phase-separated and nano porous glasses / T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Poljakova, O. Pshenko, S. Stolyar, T. Kostyreva // Abstract 10th Seminar «Porous Glasses - Special Glasses» (PGL'2011), Wroclaw, 30 August – 3 September 2011. – Wroclaw, 2011. – P. 10.

242. Пшенко, О. А. Структура железосодержащих двухфазных и пористых стекол / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика», Санкт-Петербург, 6 – 8 нояб. 2013 г. – С. 136–137.

243. Пшенко, О.А. Ферромагнитные железосодержащие пористые стекла / О. А. Пшенко, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова, K. Rogacki, A. Ciżman, R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 215–222.

244. Головина, Г. Ф. ИК-спектроскопическое исследование двухфазных натриевоборосиликатных стекол с добавками железа / Г. Ф. Головина, О. А. Пшенко // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика», Санкт-Петербург, 6 – 8 нояб. 2013 г. – С. 61–62.

245. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

246. Doweidar, H. Infrared spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ glasses / H. Doweidar, Y. M. Moustafa, K. El-Egili, I. Abbas // Vibrational spectroscopy. – 2005. – V. 37. – P. 91–96.

247. White, W. B. Optical absorption spectra of iron in the rock-forming silicates / W. B. White, K. L. Keester // The American Mineralogist. – 1966. – V. 51, N 5/6. – P. 774–791.

248. Glebov, L. Absorption of iron and water in the $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-SiO}_2$ glasses. II Selection of intrinsic, ferric, and ferrous spectra in the visible and UV regions / L. B. Glebov, E. N. Boulos // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 242, N 1. – P. 49–62.

249. Mohan, K. N. Spectroscopic studies of iron doped CaO-Bi₂O₃-B₂O₃ glass system / K. N. Mohan, Sk. Akram // Abstract book of National conference on advanced functional materials and computer applications in material technology «CAMCAT-2014», Visakhapatnam, AP, India, 18-19 December 2014. – Visakhapatnam: IJRPB, 2014. – P. 23–27.

250. Dotsenko, A. V. Physics and chemistry of photochromic glasses / A. V. Dotsenko, L. V. Glebov, V. A. Tsechomsky // CRC press laser and optical science and technology series. – 1998. – 190 [18]. – P. 10.

251. Ookawa, M. Optical spectroscopic study of lead silicate glasses doped heavily iron oxide / M. Ookawa, T. Sakirai, S. Mogi, T. Yokokawa // Materials Transactions. –1997. – V. 38, N 3. – P. 220–225.

252. Bingham, P. A. Redox and clustering of iron in silicate glasses / P. A. Bingham, J. M. Parker, T. Searle, J. M. Williams, K. Fyles // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1999. – V. 253, N 1/3. – P. 203–209.

253. Столяр, С. В. Электропроводность стекол системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃ / С. В. Столяр, О. А. Пшенко, М. Ю. Конон, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38, № 6. – С. 829–831.

254. Пшенко, О. А. Химическая устойчивость двухфазных железосодержащих натриево-боро-силикатных стекол в растворах HCl / О. А. Пшенко, И. Н. Анфимова, Т. Г. Костырева, Л. Ф. Дикая, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38, № 6. – С. 858–860.

255. Пшенко, О. А. Получение нанопористых магнитных матриц из двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, С. В. Лурье, Т. Г. Костырева // Тезисы докладов 14 Международной научно-технической конференции «Научоемкие химические технологии – 2012» с элементами научной школы для молодежи, Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле, 21 – 25 мая 2012 г. - М.: Изд-во МИТХТ, 2012. – С. 353.

256. Пшенко, О. А. Разработка химической технологии, синтез и исследование структуры новых магнитных нанопористых стекол / О. А. Пшенко //

Сборник тезисов 15 Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, 10 – 12 дек. 2014 г. – СПб.: ЛЕМА, 2013. – С. 213–215.

257. Antropova, T. Structure and properties of the ferriferous nano porous vitreous matrixes / T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, O. Pshenko, A. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski // Book of abstracts of the 23rd International Congress on Glass, Prague, 1 – 5 July 2013. – Prague, 2013. – P. 286–287.

258. Пшенко, О. А. Наноструктурированные магнитные стеклообразные пористые матрицы на основе железосодержащей оксидной натриевоборосиликатной системы / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова // Сборник трудов 11 Всероссийской с международным участием конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2 – 5 окт. 2012 г. – Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2012. – С. 53.

259. Волкова, А. В. Электрокинетические свойства железосодержащих микропористых стекол / А. В. Волкова, Л. Э. Ермакова, Е. А. Кашпурина, О. А. Пшенко, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла – 2016. – Т. 42, № 3. – С. 446–449.

260. Пшенко, О. А. Новые стеклообразные нанокompозиты, содержащие фазы Fe_3O_4 и $\gamma-KNO_3$ / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, М. Ю. Арсентьев, И. А. Дроздова // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41, № 5. – С. 687–693.

261. Пшенко, О. А. Железосодержащие ферромагнитные пористые стекла и композитные мультиферроики нового поколения на их основе / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова // Сборник материалов междисциплинарного молодежного научного форума «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015», Санкт-Петербург, 20 – 22 окт. 2015. – М.: БУКИ ВЕДИ, 2015. – С. 267–270.

262. Miles, P. A. Dielectric spectroscopy of ferro-magnetic semiconductors / P. A. Miles, W. B. Westphal, A. von Hippel. // Rev. Mod. Phys. – 1957. – V. 29, N 3. – P. 279 - 307.

263. Garsia, J. The Verwey transition – a new perspective / J. Garsia, G. Subias // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16, N. 7. – P. R145–R178.

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

265. Pshenko, O. Multiferroic nanocomposites based on ferromagnetic nanoporous vitreous matrixes / O. Pshenko, T. Antropova, M. Arsent'ev, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman // *Abstract of the 24th International Congress of Glass, Shanghai, China, 7-11 April 2016*. – Shanghai: Shanghai, 2016. – P. 226.

266. Пшенко, О. А. Новые стеклообразные нанокомпозиты, содержащие фазы Fe_3O_4 и $\gamma-KNO_3$ / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, А. Е. Лапшин, Т. Г. Костырева, Л. Н. Куриленко // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика», Санкт-Петербург, 6 – 8 нояб. 2013 г. – СПб.: ЛЕМА, 2013. – С. 134–135.

267. Пшенко, О. А. Синтез и характеристики новых гетерогенных мультиферроиков на основе железосодержащих ферромагнитных пористых стекол / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, Г. Ф. Головина, Л. Ф. Дикая, Т. Г. Костырева, И. А. Дроздова, М. Ю. Арсентьев // Материалы конференции Научная конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (4 – 5 марта 2016, Санкт-Петербург). – СПб. : ООО «Издательство «ЛЕМА», 2016. – С. 173-176. Библиогр.: 10 назв.

Список сокращений и условных обозначений

СОКРАЩЕНИЯ

ДФС – двухфазные стекла

ИК-спектроскопия – спектроскопия в инфракрасной области спектра

КФ – химически стойкая (кремнеземная) фаза двухфазного стекла

Метод БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Тейлора

МЭ-эффект – магнитоэлектрический эффект

НКМ – нанокпозиционные материалы

НФ - химически нестойкая (щелочнооборотная) фаза двухфазного стекла

ПС – пористые стекла

РФА – рентгенофазовый анализ

СКО – среднее квадратичное отклонение

ФП – фазовый переход

ФП_v – фазовый переход Вервея

NaBSi стекла – натриевоборосиликатные стекла

NaKBSi – натриевоборосиликатные стекла с добавками оксида калия (натриевокалиевоборосиликатные стекла)

NaFeBSi – натриевоборосиликатные стекла с добавками оксида железа

KBSi стекла – калиевоборосиликатные стекла

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_0 – объемная концентрация компонентов (моль/см³)

D – средний диаметр пор ПС (нм)

$D_{расч}$ – диаметр пор ПС, рассчитанный из величин $S_{уд.}$ и $\rho_{каж}$ (нм)

$D_{экср}$ – диаметр пор ПС, определенный по структурной кривой при адсорбционных измерениях (нм)

E_a – энергия активации электропроводности (эВ, ккал, Дж)

ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость

H – напряженность магнитного поля (кЭ)

h_p – толщина пористого слоя, рассчитываемая из значений компонентов стекла, вышедших в раствор в процессе выщелачивания в кислоте либо химического травления в щелочи (мм)

h_3 – толщина пористого слоя, определяемая при помощи оптической микроскопии (мм)

λ – длина волны (нм)

M_k – количество компонента стекла в 100 граммах стекла (г)

m – молекулярный вес компонента стекла (г)

M – намагниченность (эм. ед/моль_{Fe})

$P_{вл}$ – масса влагонасыщенной ПС (г)

$P_{возд}$ – масса образца ДФС на воздухе (г)

$P_{вод ср}$ – масса образца ДФС в воде (г)

$P_{\text{пров ср}}$ – масса платиновой проволоки в воде (г)
 $P_{\text{сух}}$ – масса сухой ПС (г)
 $Q_{\text{эксп}}$ – количество компонентов, извлеченных из стекла в раствор в процессах кислотного и щелочного травлений образцов (моль) (гр.-ат)
 $Q_{\text{т.в}}$ – теоретически возможное количество компонентов, которое может оказаться в растворе в процессах кислотного и щелочного травлений образцов при 100 % растворении (моль) (гр.-ат)
 $r_{\text{эфф}}$ – эффективная величина объемного электрического сопротивления (Ом см)
 ρ – плотность (г/см³)
 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды при комнатной температуре (г/см³)
 $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность ПС (г/см³)
 ρ_{S} – плотность аморфного кремнезема (г/см³)
 S_0 – площадь поверхности образца (см²)
 $S_{\text{уд.}}$ – удельная поверхность пор (м²/г)
 t – время (ч, мин, сут)
 τ – пропускание света (%)
 $T_{\text{г}}$ – температура стеклования (град)
 $T_{\text{н.д.}}$ – температура начала деформации (град)
 V – объем образца (см³)
 V_{100} – объем, занимаемый 100 граммами стекла (см³)
 v – волновое число (см⁻¹)
 W – общая пористость (см³/г)
 W' – абсолютная пористость (см³/ см³)
 σ – удельная электрическая проводимость (электропроводность) (см⁻¹ ом⁻¹)