

Уральское отделение Российской академии наук

ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 544.344: 544.77: 544.2:544.16

ВГК ОКП

№ гос. регистрации 01201054468

Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХТТ УрО РАН

Член-корр. РАН,

_____ В.Л. Кожевников

«____» _____ 2012 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме: **«Межфазные процессы в гетерогенных системах: сорбция, кристаллизация, химические превращения с участием коллоидов»**

Заключительный

Руководитель работ, д.х.н.

_____ Е.В. Поляков

подпись, дата

Екатеринбург, 2012 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель работ, д.х.н.,	_____	Е.В. Поляков (разделы , введение, заключение, приложения)
	подпись, дата	
Исполнители темы		
академик, д.т.н.	_____	Г.П. Швейкин
	подпись, дата	
Д.х.н., в.н.с.	_____	О.Д. Линников
	подпись, дата	
Д.т.н., в.н.с.	_____	В.А. Жилиев
	подпись, дата	
К.х.н., с.н.с.	_____	М.Ю. Янченко
	подпись, дата	
К.х.н., с.н.с.	_____	Л.Ю. Булдакова
	подпись, дата	
К.ф-м.н., н.с.	_____	В.М. Зайнуллина
	подпись, дата	
К.х.н.,с.н.с.	_____	И.В. Николаенко
	подпись, дата	
К.и.н., н.с.	_____	А.В. Дерябина
	подпись, дата	
с.н.с.	_____	В.Т. Суриков
	подпись, дата	
Н.с.	_____	И.В. Родина
	подпись, дата	
Инж..	_____	Н.А.Кедин
	подпись, дата	
Инж.	_____	И.В. Волков
	подпись, дата	
Инж.	_____	И.А. Панкова

подпись, дата

Инж.

Л.Л. Соколова

подпись, дата

Нормоконтролер, с.н.с.

Э.М. Лебедева

подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет содержит - 184 с., рис. -114, табл. -12.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА – химия твердого тела, материалы, наноматериалы, наночастицы, карбиды, межфазные процессы, гетерогенные, сорбция, фильтра, кристаллизация, коллоиды

СОДЕРЖАНИЕ

Список основных исполнителей	2
РЕФЕРАТ	4
Нормативные ссылки	7
ВВЕДЕНИЕ	8
1. ХИМИЯ И МЕХАНИЗМЫ МЕЖФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	10
<i>1.1. Межфазные процессы с участием природных комплексообразователей – гуминовых кислот: взаимодействие с монацитом, сорбция кальциевыми шлаками.....</i>	<i>10</i>
<i>Литература к разделу 1.1.....</i>	<i>25</i>
<i>1.2. Исследование сорбционных свойств магнетита по отношению к ионам шестивалентного хрома, меди и никеля.....</i>	<i>27</i>
<i>1.3. Исследование по кристаллизации.....</i>	<i>39</i>
<i>Литература к разделу 1.3.....</i>	<i>45</i>
<i>1.4. Экспериментальная оценка фотокаталитических свойств оксидов Ti(IV), Zn(II), получаемых прекурсорными методами. Кислотно-основные и фотокаталитические свойства допированных оксигидратов Ti(IV).....</i>	<i>46</i>
<i>Литература к разделу 1.4.....</i>	<i>64</i>
<i>1.5. Синтез и применение нанокompозитных трековых мембран (НКТМ) для фракционирования микроэлементов в речной воде.....</i>	<i>66</i>
<i>Литература к разделу 1.5.....</i>	<i>75</i>
2. РАЗРАБОТКА ПРЕКУРСОРНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА КАРБИДОВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ВОЛЬФРАМА И ТВЁРДЫХ СПЛАВОВ WC-CO, WC-TI..	84
<i>2.1. Получение ультра-и нанодисперсных порошков оксида и карбида вольфрама прекурсорным методом с микроволновой обработкой.....</i>	<i>84</i>
<i>Литература к разделу 2.1.....</i>	<i>90</i>
<i>2.2. Способ получения ультра- и нанодисперсного порошка оксида и α-фазы металлического кобальта.....</i>	<i>95</i>
<i>2.3. Нано- и микроагломерационные процессы при термоллизе оксигидратов титана и циркония.....</i>	<i>97</i>
<i>Литература к разделу 2.3.....</i>	<i>106</i>
<i>2.4. Синтез ультра- и нанодисперсных порошков WC, WC-Co с применением коллоидно-химических методов.....</i>	<i>107</i>

<i>Литература к разделу 2.4.....</i>	<i>115</i>
2.5. Твёрдорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Физическое обоснование	117
<i>Литература к разделу 2.5.....</i>	<i>126</i>
2.6. Химические основы жидкофазного спекания TiC-и Ti(C,N)-керметов. Закономерности процессов растворения, фазо - и структурообразования в системах TiC-Ni и TiC-Ni/Mo	129
<i>.....</i>	<i>129</i>
<i>Литература к разделу 2.6.....</i>	<i>137</i>
2.7. Химические основы жидкофазного спекания TiC- и Ti(C,N)-керметов. Закономерности процессов растворения, фазо - и структурообразования в системах Ti(C,N)-Ni и Ti(C,N)-Ni/Mo	138
<i>.....</i>	<i>138</i>
<i>Литература к разделу 2.7.....</i>	<i>149</i>
2.8. Моделирование электронных, магнитных и оптических свойств оксидов и сульфидов современными методами физики твердого тела.....	151
2.8.1. Влияние орбитального упорядочения и давления на электронную структуру, магнитные моменты и параметры обменного взаимодействия для ионов кобальта в сульфиде BaCoS ₂ в рамках расчетных схем LDA+U и DMFT.....	151
2.8.2. Влияние легирования атомами p-, d-элементов на электронную структуру, оптические, магнитные свойства и фотокаталитическую активность диоксида титана со структурой анатаза методом TB-LMTO-ASA в приближении LSDA+U.	159
Публикаций к разделу 2.8.....	183

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем отчете о НИР использованы ссылки на следующие стандарты:

- 1) ГОСТ Р 15.011-96 «Патентные исследования»
- 2) Приказы Минобрнауки России от 28.01.2005 г. № 21 и от 24.06.2005 г. № 180

ВВЕДЕНИЕ

В отчёте представлены основные результаты выполненных сотрудниками Лаборатории Физико-химических методов анализа Института химии твердого тела Уральского отделения РАН законченных фундаментальных исследований, выполненных в период 2010-2012гг. по теме государственного бюджетного финансирования РАН: «Межфазные процессы в гетерогенных системах: сорбция, кристаллизация, химические превращения с участием коллоидов».

Приведены новые данные по применению межфазных процессах в области проблем природопользования и экологической безопасности, - сорбции, ультрафильтрации, фотокаталитического разложения циклических углеводов в воде. Получены данные по сорбции микроэлементов (Sr, La, REE, Th, U, Pb, Bi, Fe и др.) из речной воды силикатными сорбентами (шлаками металлургического производства) с учётом влияния на их сорбцию комплексообразования с гуминовыми кислотами и конкурентной сорбции речным планктоном. Установлены параметры формальной кинетики извлечения из водных растворов ионов Cu(II) нано-частицами «техногенного» сорбента Fe₃O₄ и выполнено сравнение с ранее полученными данными для ионов Cr(VI).

Важным элементом методических исследований в области сорбционных процессов стало создание вместе со специалистами лаборатории оксидных систем Института установки по синтезу методом ионно-плазменного напыления наноконтролируемых трековых мембран (НКТМ). Впервые полученные на установке образцы мембранных материалов испытаны в экспериментах по фракционированию состава микроэлементов в воде Белоярского водохранилища и опытах по оценке сорбционных свойств живого речного планктона. Эта работа получила высокую оценку РОСНАНО в области технологии наноматериалов (третье место в всероссийском конкурсе, н.с. к.х.н. Н.А. Хлебников).

Выполнен цикл исследований фотокаталитических свойств допированных оксидов титана и цинка (синтезированных специалистами лаборатории неорганического синтеза) в реакции фотоокисления водного раствора пары «хинон-бензохинон» и установлены закономерности повышения фотокаталитической активности по скорости фотоокисления в зависимости от состава, длины волны света, найдены катализаторы с повышенной активностью при действии синего света, в условиях «темнового» фотоокисления.

С использованием современных методов физики твердого тела изучено впервые в Институте выполнено моделирование влияния допирования в кислородной подрешётке на электронное строение и вероятные изменения фотокаталитических свойств оксидов титана при допировании

атомами азота и углерода в металлоидной подрешотке. Установлено влияние легирования атомами бора, углерода и азота на электронный спектр, магнитные и оптические свойства диоксида титана со структурой анатаза (совместно с лабораторией квантовой химии и спектроскопии Института). Выполнены LSDA+U расчеты электронной структуры, мнимой части диэлектрической функции и значений магнитных моментов на атомах примеси. Построены диаграммы молекулярных орбиталей кластеров Ti_3X , $X=B,C,N$ и псевдопространственные изображения их молекулярных орбиталей. Совместно с ИФМ УрО РАН проведено исследование электронной структуры и магнитного состояния ионов в двойном сульфиде кобальта-бария.

Продолжено исследование физико-химических условий прекурсорного синтеза ультра- и нанодисперсных порошковых оксигидратов и гликолятов материалов как основы получения нанодисперсных порошков WC, сплавов WC-Co, WC-Ti. Получены нанодисперсные порошки WC, WC-Co из органо-полимерного прекурсора, сформированного в виде упорядоченного коллоидного раствора. Получены новые данные о химической природе, морфологии и механизме возникновения наночастиц «свободного» углерода в ультрадисперсном карбиде вольфрама с размерами первичных частиц 5-10 нм.

Выполнен цикл экспериментальных исследований и их обобщение экспериментального материала по химии и механизму взаимных превращений в твердых растворах оксикарбонитридов элементов IV-VI Групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, химическим основами жидкофазного спекания, структуро- и фазообразования в системах карбид титана – никель, карбонитрид титана никель-молибден.

Проведено впервые в России углублённое литературное исследование современных тенденций в аналитической химии инструментальных методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

По результатам исследований опубликовано 3 монографии, 5 обзоров в отечественных журналах, 57 статей в высокорейтинговых отечественных и международных журналах, подан и получен 1 патент, сделано 49 докладов на международных и отечественных конференциях, их результаты опубликованы в 34 статьях в сборниках трудов конференций.

По результатам выполненных исследований защищена 1 докторская диссертация (в.н.с. В.А. Жилиев) и 2 кандидатских диссертации (н.с. А.В. Дерябина, н.с. Н.А. Хлебников).

1. ХИМИЯ И МЕХАНИЗМЫ МЕЖФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

1.1. Межфазные процессы с участием природных комплексообразователей – гуминовых кислот: взаимодействие с монацитом, сорбция кальциевыми шлаками

Взаимодействие фосфата РЗМ (монацита) с ГК. Выполнено исследование роли естественных элементов – примесей в растворах гуминовых кислот на химические превращения фосфатов РЗЭ и монацита в растворах гуминовых кислот. Установлено, что синтетические гуминовые кислоты, не содержащие ионов кальция и фосфора, обладают повышенной в сравнении с природными ГК

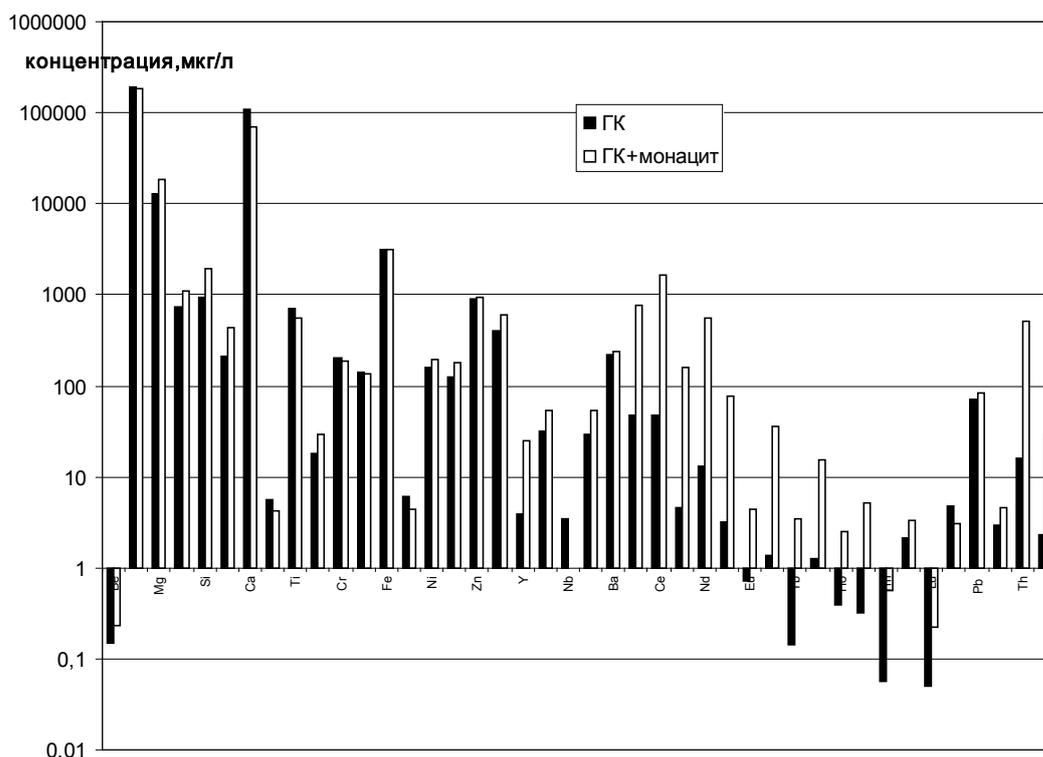


Рис.1.1.1. Содержание элементов в образце природной воды с концентрацией гуминовых кислот 900 мг/л (ГК) и той же воды после 15 суток контакта с навеской монацита (ГК+монацит).
 Масса навески монацита 50,0 мг, объем раствора - 10,0 мл, рН=7,8, 23 °С.

селективностью в процессах комплексообразования с ионами стронция в водных растворах. Установлены физико-химические характеристики статики и кинетики сорбции стронция(II) на фоне 20 элементов – примесей в водном растворе (параметры изотермы Лэнгмюра – емкость,

коэффициенты распределения). Показано, что изотерма кинетики сорбции стронция не подчиняется формализму реакции первого порядка, а отражает более сложный механизм.

Благодаря высокой химической стабильности и низкой растворимости в воде и минеральных

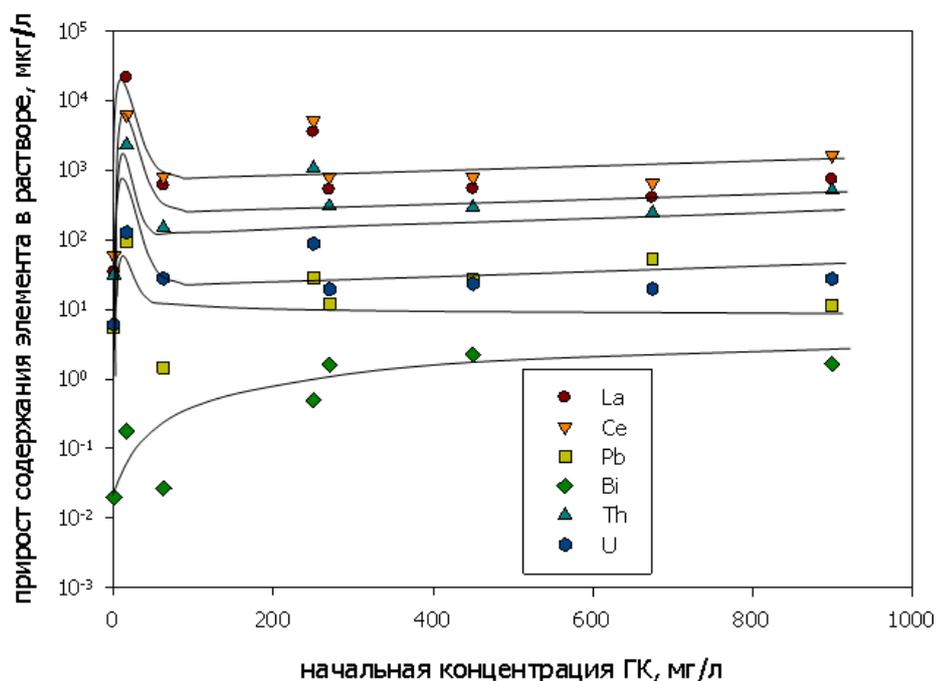


Рис.1.2.2. Влияние начальной концентрации ГК на прирост содержания элементов в растворе над монацитом относительно фонового содержания в растворе ГК при pH=7,8, 23 °С.

кислотах фосфатная керамика используется в качестве биоматериала и зубной керамики, строительных, жаропрочных материалов [1, 2]. Структурная устойчивость и радиационная стойкость стали причиной интереса к фосфатам как матрицам иммобилизации и долговременного хранения высокоактивных актиноидов [1,3,4-6], их использованию в качестве сорбентов микроэлементов из почвы и для снижения их биодоступности растениями [7,8]. Хранение фосфатных соединений в природной среде предполагает их контакт с почвенными, поверхностными и грунтовыми водами, в которых присутствуют неорганические анионы - комплексообразователи и растворенные органические, прежде всего гумусовые вещества – фульвокислоты и гуминовых (ГК). Последние являются природными полифункциональными комплексообразователями [9,10], однако в литературе нами не найдено сведений, дающих представления о физико-химических последствиях взаимодействия ГК с компонентами неорганических минеральных фаз за счёт процессов комплексообразования с участием ГК. Целью настоящей работы являлась попытка ответить на эти вопросы в отношении конкретной системы – «монацит – раствор ГК в природной воде». Выбор монацита был обусловлен природной радиоактивностью этого минерала за счёт присутствия Th-232, U-238 и тем, что монацит рассматривается в качестве модели фосфатных матриц иммобилизации высокоактивных актиноидов[3,4-6].

Для исследований был выбран образец монацита с содержанием (масс. %): ThO₂ - 4,9; U₃O₈ - 0,2; сумма PЗЭ₂O₃ - 51; Ce₂O₃ - 25,2; P₂O₅ - 33,3; Fe₂O₃ - 2,4; TiO₂ - 5,5; SiO₂ - 1,6, фазовый и химический состав которого характерен для природных монацитов [11]. Растворение в закрытой

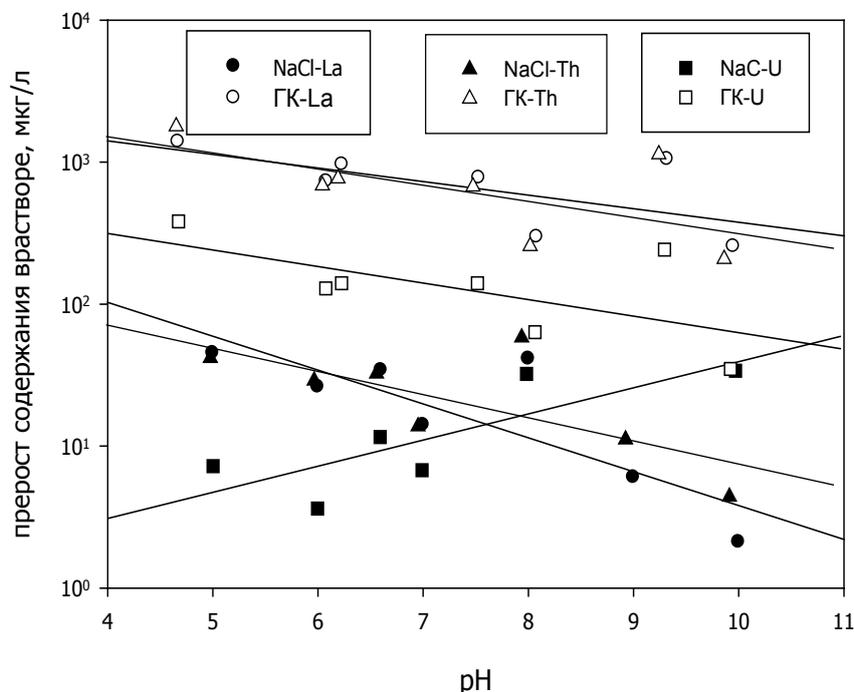


Рис.1.1.3. Прирост концентрации La(III), Th(IV), U(VI) над фоном за счет растворения монацита в растворе 0,098 моль/л NaCl (черные символы) и природном растворе ГК 990 мг/л (светлые символы), для 23 °С в зависимости от pH.

системе устанавливали 15 суток помещая навески монацита 50,0 мг фракции 0,1-0,2 мм в водные растворы объемом 10,0 мл в условиях термостата при перемешивании. Были выбраны природные растворы с высоким уровнем органического углерода (до 1000 мг/л), представленного в основном гуминовыми кислотами (более 97 %) [12]. Растворимость в природной воде сравнивали с поведением в синтетических растворах ГК (коммерческий продукт - 20% раствор гумата натрия ГУМИ-2, ТУ 2387-005-20672718-00) и в речной воде с добавлением хлорида натрия до содержания NaCl - 0,068 моль/л. Рассматривали влияние на растворимость монацита pH и массовой концентрации ГК, которую изменяли разбавлением пробы природной воды речной водой с известным химическим составом и pH=7,2. Контроль pH и температуры осуществляли pH-метром АНИОН 4100. Используемые реактивы (хлорид натрия, растворы кислот и щелочей) имели квалификацию «о.с.ч.» или «х.ч.». Особенность экспериментов по растворимости монацита в ГК состояла в том, что измерения концентрации химических элементов в растворах над монацитом проводили с учётом природного фона элементов в воде с ГК или растворе электролита. Для этого из алиquotы раствора над осадком осаждали азотной кислотой фракцию твёрдой ГК, отделяли её

на фильтре «синяя лента», сушили, озоляли на воздухе при температуре 400 °С, зольный остаток количественно переносили в стеклянную пробирку с азотной кислотой объёмом 10 мл. Фильтрат

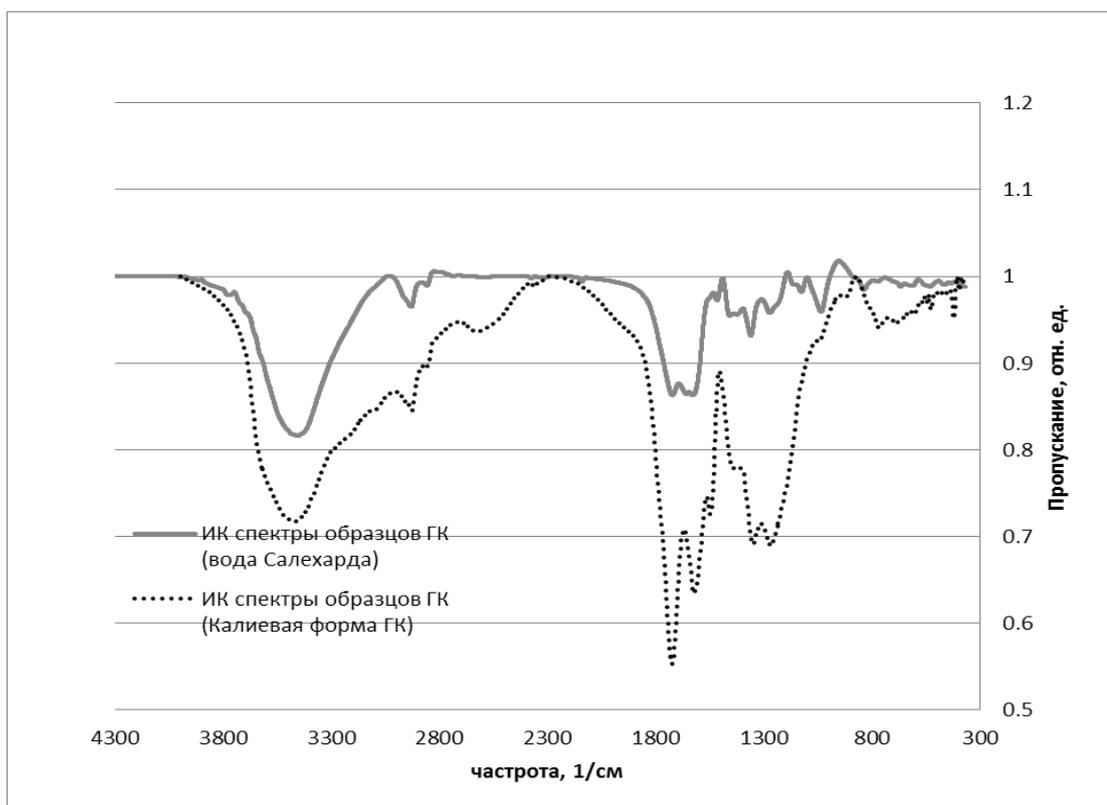


Рис. 1.1.4 . ИК-спектры поглощения воздушно-сухого порошка ГК, полученных путем электролиза (калиевая форма ГК) и его природного аналога (полученного из гуматной воды, скважина в районе г. Салехарда).

также собирали в стеклянную пробирку, подкисляли азотной кислотой, доводя раствор до объёма 10 мл. Полученные растворы анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и вычисляли содержание контролируемых элементов в растворах над осадком монацита. Для определения растворимости монацита по всем элементам, из полученных значений концентрации в растворе над осадком вычитали общую концентрацию элементов в природных или модельных растворах ГК, определённую до внесения в них монацита. Суммарная погрешность измерения концентрации отдельных элементов составляла по данным 3 параллельных измерений растворимости не более 25 % во всей концентрационной шкале $n10^{-2} - n10^5$ мкг/л. Колебательные спектры молекулярных фрагментов ГК, выделенных из природного и синтетического раствора регистрировали на ИК Фурье спектрометре Vertex-80 фирмы Bruker в таблетках с KBr, в интервале частот 4000-400 см⁻¹.

Согласно полученным экспериментальным данным концентрация основных химических компонентов монацита (РЗЭ, U, Th, Р) в растворах без ГК согласуется с литературными данными

для ортофосфатов РЗЭ, монацита [4] не превышая 50-90 мкг/л. Растворимость монацита во всем диапазоне рН значительно превышает термодинамическую растворимость фазы LaPO_4 ($pK_s=22,4$ для 23°C), вычисленную с учётом образования в растворе гидроксокомплексов лантана, фосфатных комплексов и протонирования фосфат-ионов.

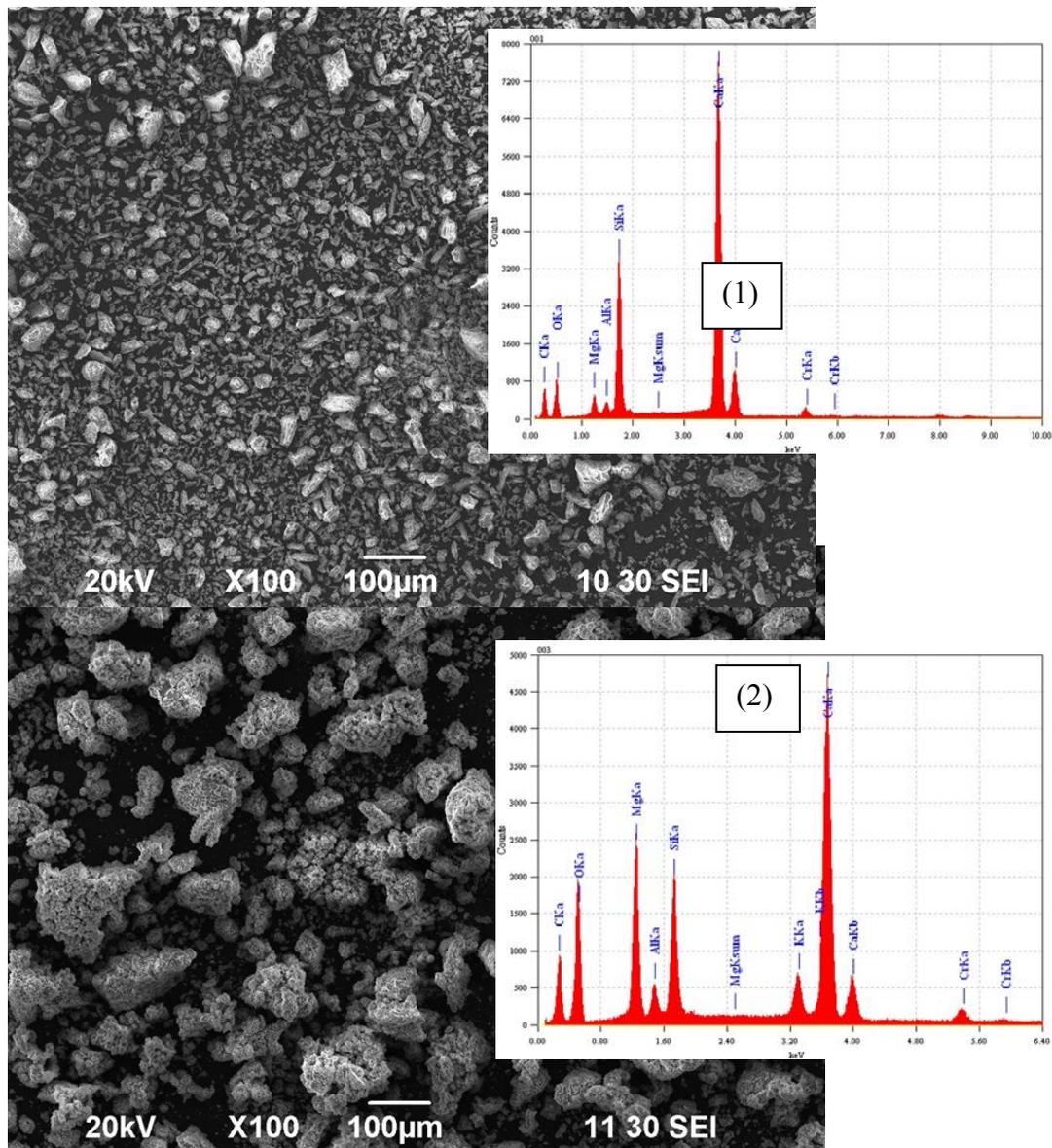


Рис. 1.1.5. Изображение поверхности частиц сорбента, до (1) и после (2) контакта с исследуемым раствором ГК .

Появление в контактирующем с монацитом растворе гуминовых кислот резко изменяет его химическую устойчивость. На рис.1.1.1 приведено типичное соотношение концентрации химических элементов в природном растворе гуминовых кислот с концентрацией 900 мг/л и в этом же растворе после его контакта с навеской монацита в течение 15 дней. Видно, что если концентрация лёгких *p*-, *d*-элементов при внесении в раствор монацита практически не

изменяется, то содержание тяжёлых *p*-, *d*- и *f*-элементов возрастает на порядки величины. Как следует из изотерм растворимости монацита в природных ГК, рис.1.1.2., увеличение концентрации растворенного вещества является нелинейной функцией концентрации ГК. Небольшой прирост

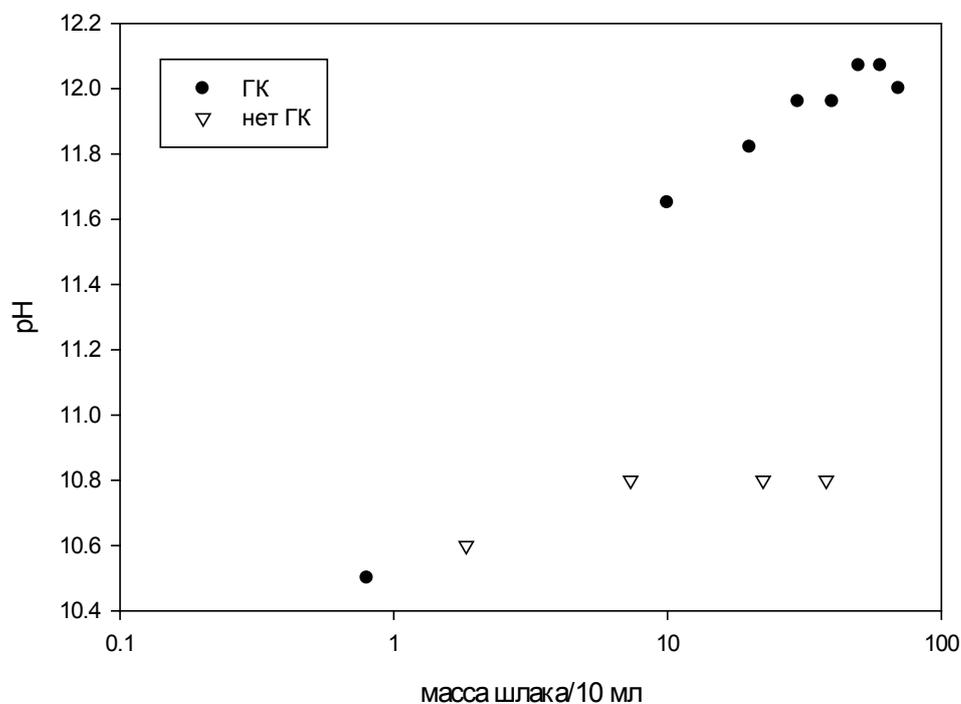


Рис. 1.1.6. Изменение рН раствора над силикатным сорбентом в зависимости от его массы; кружки – речная вода с начальной концентрацией ГК - 0.50 г/л; треугольники – речная вода без добавления ГК; 23 °С.

начальной концентрации ГК в нейтральных растворах (0-20 мг/л) повышает уровень концентрации *d*- и *f*-элементов в 10 и более раз. Появление максимумов растворимости на изотермах коррелируют с известной склонностью гуминовых кислот к полимеризации в концентрированных растворах, хорошо согласуясь с образованием двух типов полимерных частиц в концентрационном диапазоне ГК 20 - 800 мг/л [13]. В пользу этого говорят данные ИК-спектроскопии осадков ГК, выделенных из растворов природных и синтетических ГК. Хотя первые и вторые отличаются по функциональному составу (для синтетических ГК отмечено преобладание свободных фенольных и спиртовых ОН групп и более высокое содержание углеводов алифатического строения), обе группы ГК проявляют широкое и сложное поглощение в области частот 1725-1540 см⁻¹ подтверждая наличие ароматических и

алифатических карбоксилатов. Отмеченное сильное низкочастотное смещение поглощения валентных колебаний ν_{OH} в область 3400-3450 cm^{-1} свидетельствует об образовании межмолекулярных водородных связей в макромолекулах ГК, являясь признаком процессов полимеризации. Роль комплексообразования в увеличении растворимости монацита в присутствии ГК видна из сопоставления концентрационных зависимостей растворимости от pH систем, в которых электролитом являются ГК и хлорид натрия соответственно, рис.1.1.3. Присутствие ГК в растворе над осадком монацита резко повышает уровень растворимости компонентов монацита и даже изменяет вид зависимости концентрации элемента в растворе от pH (NaCl-U, ГК-U).

Таким образом длительное экспонирование монацита в растворах, содержащих природные ГК существенно повышает его растворимость относительно тяжелых *p*-, *d*- и *f*-элементов, что противоречит принятому мнению о химической стойкости фосфатных соединений, основанному на изучении растворимости в азотнокислых растворах [1,3,4,14]. Обнаруженное повышение растворимости монацита и общий уровень концентрации элементов монацита в гуматных растворах, как природных, так и синтетических может иметь перспективу технологического применения таких растворов для более эффективной переработки минерального сырья и техногенных отходов.

Кинетика сорбции микроэлементов ГК. Выполнены первые эксперименты по кинетике взаимодействия отдельных катионов в природной воде с ГК. Установлены равновесные характеристики взаимодействия стронция и его изотопа Sr-90 с коллоидными растворами гуминовых кислот микроэлементов, показавшие возможность создания эффективных методов концентрирования Sr-90 из природных растворов. Определены причины различия поведения стабильных и радиоактивных изотопов стронция, связанные с большим содержанием стабильных изотопов стронция в препарате Sr-90. Выявлен эффект селективности гуминовых кислот к ионам стронция на фоне высокого содержания конкурирующих ионов кальция и магния. Выполнено исследование формальной кинетики сорбционного взаимодействия ГК с ионами стронция и его изотопа Sr-90 в коллоидных растворах гуминовых кислот (ГК). Показано, что в условиях химической конкуренции между ионами кальция, магния (макроэлементы речной воды) и стронция (микроэлемент) реакция сорбции Sr-90 подчиняется механизму обратимой реакции 1-го порядка по катиону и это не влияет на общую высокую специфичность синтетических ГК по отношению к микроколичествам стронция на фоне высокой конкуренции ионов кальция и магния. На основе совокупности установленных экспериментально сорбционных свойств исследованных природных и синтетических ГК по отношению к химическим элементам речной воды - U, Th, REE, Sr, – аналогам техногенных радионуклидов, предложена технологическая схема извлечения

этих микроэлементов из речной воды и показано, что применения ГК в качестве сорбентов отвечает принципам «зелёной химии»

Сорбция микроэлементов из природной воды кальциевыми шлаками. Определены сорбционные свойства промышленных силикатных шлаков, гранулированных с целью интенсификации процесса извлечения тяжёлых металлов и радионуклидов из промышленных растворов, близких к кислой рудничной воде. С помощью методов сорбции в ограниченном объёме проанализировано влияние гуминовых кислот (ГК) в речной воде на сорбционные свойства металлургического шлака, основным элементом которого является двухкальциевый силикат Ca_2SiO_4 . Показано, что взаимодействие ГК с сорбируемыми катионами в растворе и поверхностью сорбента изменяет характер сорбционного процесса, установленный ранее для двухкальциевого силиката. Следствием этого взаимодействия является уменьшение более чем на порядок величины сродства двухкальциевого силиката к многозарядным катионам (PЗЭ(III), U(VI), Th(IV)) при их сорбции из речной воды. Обсуждаются возможные химические превращения, ответственные за падение сорбционного сродства силикатного сорбента: реакции комплексообразования ГК с катионами металлов в водной фазе, конкурентные реакции сорбции ГК и кальциевых гуматных комплексов поверхностью частиц сорбента.

Сорбенты для удаления радионуклидов и токсичных химических веществ из природных водных сред представляют большой интерес для формирования общенациональной базы сорбционных технологий предотвращения техногенных загрязнений [16-20]. К таким материалам относятся природные и синтетические цеолиты, силикаты, образующиеся в качестве отходов промышленного производства [20-23]. Сложные силикаты, например силикаты магния – алюминия, обладают относительно невысокими коэффициентами распределения по отношению к многозарядным катионам [24], но значительной сорбционной ёмкостью, достигающей у фазовой смеси тройного силиката-карбоната кальция промышленно приемлемых значений [25]. Недостатком силиката-карбоната кальция является сильное влияние размера частиц на сорбционную ёмкость. По величине коэффициентов распределения силикатные сорбенты не отличаются большим разнообразием [16-17]. Это вызвано участием в ионообменном взаимодействии с ионами сорбата близких по энергетическим и стерическим характеристикам сорбционных центров, что ограничивает область применения силикатных сорбентов в технологии водоподготовки [26]. Сложные силикаты, являющиеся продуктами промышленного производства особо интересны тем, что обладают требуемым набором физико-химических свойств и значительно более низкой в сравнении с синтетическими материалами стоимостью. Это позволяет планировать их применение для переработки радиоактивных растворов с последующим отверждением цементацией [19,20,27]. В патенте [28] впервые показана возможность реализации у двойных и тройных силикатов щелочноземельных металлов необменного сорбционного

механизма, который обеспечивает значительное увеличение степени извлечения многозарядных катионов микроэлементов в сравнении с силикатными ионитами. Необменный механизм связан с гетерогенным гидролизом компонентов двойных и тройных силикатов, приводящим к смещению рН сорбата в щелочную область и в конечном итоге к переотложению (сорбции) продуктов гидролиза на поверхности силиката. В результате наблюдаются коэффициенты распределения на 1-2 порядка величины большие, чем при ионообменном извлечении тех же катионов силикатными сорбентами.

В предыдущем сообщении [27] приведены результаты основанного на способе [28] исследования сорбционных свойств двойного силиката кальция, входящего в состав металлургических шлаков чёрной металлургии, по отношению к представительной группе микроэлементов и радионуклидов. Установлены физико-химические характеристики сорбции и показана перспективность применения металлургических шлаков в качестве сорбента коллективного действия для извлечений из природной воды микроэлементов – катионов как стабильных так и радиоактивных элементов, продуктов активации и деления.

Исследование сорбционных свойств силикатных шлаков [27] выполнено на речной воде. Радиохимическая практика указывает на значительную роль коллоидного состояния вещества в механизмах миграции стабильных и радиоактивных микроэлементов в объектах природной среды [14]. Наряду с неорганическими формами коллоидов, большую роль в массопереносе радионуклидов в природных и техногенных водных средах играют гумусовые вещества, продукты их взаимодействия с микроэлементами [30,31], а также микробиологические формы состояния, которые включают целые группы микроэлементов [32]. Среди органо-неорганических форм переноса микроэлементов значительную роль в природных и техногенных водных системах играют гуминовые кислоты (ГК) и продукты их взаимодействия с микроэлементами. В [31] на примере природной минеральной воды с высоким содержанием гуминовых кислот показано, что последние ведут себя как совокупность ионно-коллоидных частиц, протонирование которых приводит к формированию коллоидного осадка при $\text{pH} < 4$. При этом значительная доля (от 10 до 99 мол. %) химических элементов взаимодействует с коллоидами ГК и сопровождает их при протонировании, выделении из водного раствора осаждением или коллоидно-химической экстракцией в органическую фазу (изобутиловый спирт). С другой стороны, ГК являются природными многофункциональными комплексообразователями. Они способны к прямому взаимодействию с минеральной твёрдой фазой в растворах как по механизмам поверхностного ионного обмена и комплексообразования, так и вследствие объёмного взаимодействия с элементами ионно-ковалентных кристаллов, приводящего к их переходу в раствор [33]. Следовательно, для того, чтобы корректно представлять сорбционные свойства материалов на основе двойного силиката кальция в условиях природной среды требуется сравнить поведение

сорбента в природной воде в отсутствие органического углерода [27], и при наличии значимых количеств ГК.

Решение задачи количественной оценки влияния ГК на сорбционные свойства техногенных шлаков, содержащих двухкальциевый силикат (Ca_2SiO_4 , C2S) являлось целью настоящего исследования.

Сорбционные эксперименты выполняли методом ограниченного объёма, конкретная реализация которого изложена ранее [27]. Эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в емкостях из полиэтилена высокого давления при перемешивании. В пробы речной воды вносили аликвоты раствора микроэлементов, - индикаторов сорбционного поведения исследуемых техногенных шлаков, объёмом 100 мкл. Источником микроэлементов служил раствор, образовавшегося после полного сернокислотного растворения навески 150 мг монацита и разведения раствора до объёма 500 мл. Объектом исследования служила свежееотобранная речная вода, в которой за счёт аликвотирования создавали такую концентрацию микро- и макроэлементов, которая обеспечивала превышение концентрации исследуемых элементов над их фоновыми значениями в речной воде, но не приводила к изменению фракционного состава этих элементов из-за образования труднорастворимых продуктов глубокого гидролиза [27]. **Ошибка! Источник ссылки не найден.Ошибка! Источник ссылки не найден.Ошибка! Источник ссылки не найден.Ошибка! Источник ссылки не найден.** Для имитации действия ГК на сорбент в воду вносили аликвоту раствора искусственного гумата, не содержащего ионов кальция. Последнее было необходимо для того, чтобы предотвратить спонтанное выделение сульфата кальция при введении аликвот раствора микроэлементов после растворения монацита. Искусственный гумат представлял собой коммерческий продукт, 20%-й раствор гумата натрия марки ГУМИ-2 (ТУ 2387-005-20672718–00), производимый согласно данным патента [34] путём электролиза смеси торфа с растворами солей слабых кислот калия или натрия. Выбор ГК марки ГУМИ-2 был вызван возможностями использования коммерческого продукта с воспроизводимыми свойствами, производящегося в больших количествах и идентичного по химическим свойствам природным гуминовым кислотам, но не содержавшего ионов кальция в своём составе [32,33]. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии воздушно-сухих образцов искусственного гумата натрия, согласно которым состав функциональных групп выделенного из раствора гумата мало отличается от природного аналога (рис.1.1.4): у искусственных ГК в большей степени преобладают свободные фенольные и спиртовые ОН-группы, более заметно присутствие углеводов алифатического строения. Обе представленные на рис.1.1.4. группы ГК проявляют широкое и сложное поглощение в области частот $1725-1540\text{ см}^{-1}$ из-за наличия ароматических и алифатических карбоксилатов. Низкочастотное смещение поглощения валентных колебаний νOH в область $3400-3450\text{ см}^{-1}$

говорит об образовании межмолекулярных водородных связей в макромолекулах ГК в результате их протолитической полимеризации.

Начальную концентрацию гумата (ГК) в исследуемых растворах устанавливали на уровне 0.50 г/л. Сорбентом служил порошок металлургического шлака с размером частиц 10-20 мкм, основной фазой в котором являлся C2S (44%), а основной примесной фазой был гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_{1.33}\text{Fe}_{0.668}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (32%) [27]. Как показано в цитируемой работе, особенности химических

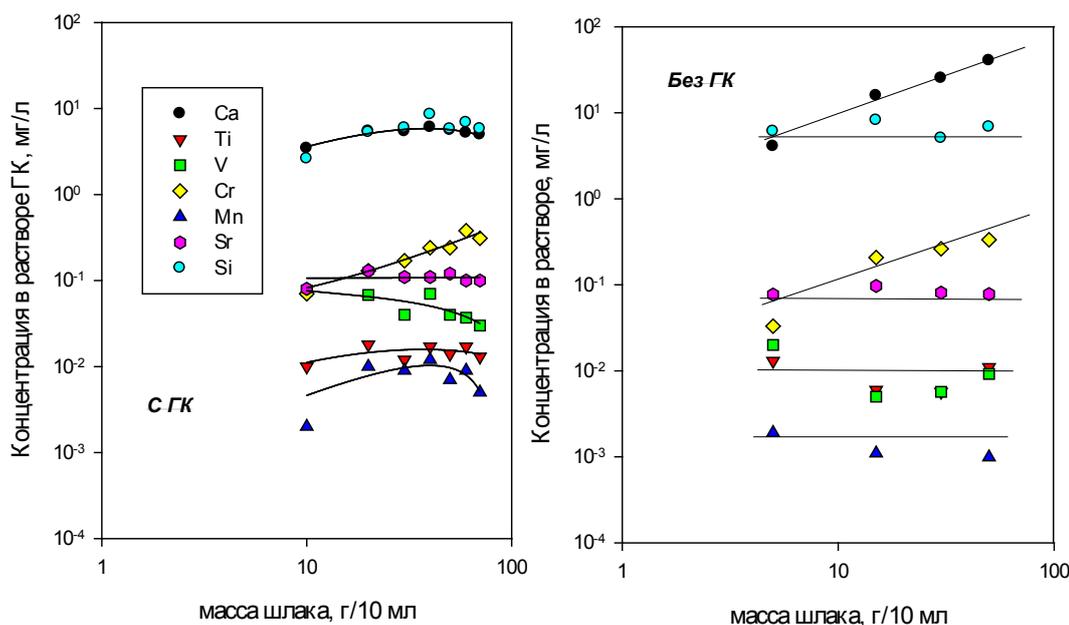


Рис.1.1.7. Влияние массы силикатного сорбента на концентрацию его компонентов в растворе в присутствии ГК 0.50 г/л (слева) и без ГК (справа), 23 °С.

превращений при взаимодействии химических элементов речной воды с C2S содержащими шлаками наглядно выявляются из изотерм сорбции в координатах «коэффициент распределения, $K_d - [m]$ », где $[m]$ - отношение массы сорбента m (г) и объема сорбата (раствора) v (мл). Поэтому, по аналогии с данными [24] основной независимой переменной в экспериментах была выбрана величина массы сорбента (промышленного шлака, содержащего при постоянном объеме раствора. В объем $v = 10$ мл исследуемого раствора с добавкой ГК вносили навески сорбента массой $m = 10, 20, 30, 40, 50, 60$ и 70 мг. Начальное значение pH самопроизвольно устанавливалось в диапазоне 7.2–7.8. Процесс сорбции вели до тех пор, пока pH раствора не переставал изменяться в диапазоне 11–12. На это требовалось время контакта при перемешивании 8-10 суток. Коэффициент распределения K_d (мл/г), показывающий избирательность сорбента по отношению к

исследуемому веществу, вычисляли в условиях опыта по результатам измерения исходной « C_0 » (до сорбции) и равновесной « C » (после сорбции) концентрации индикаторных элементов в растворе после отделения осадка фильтрацией через ядерный фильтр с размером пор 1 мкм по известной формуле

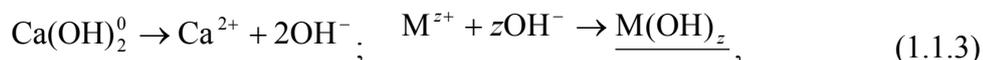
$$Kd = \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) [m]^{-1} \quad (1.1.1)$$

Элементный анализ выполняли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Elan 9000 (Perkin Elmer). Химический анализ ГК проводили методами окислительного сжигания в кислороде на автоматическом анализаторе CHN Perkin Elmer 2400 и колебательной спектроскопии порошков воздушно-сухих гуминовых кислот (в том числе в сравнении с образцом ГК, полученным из природной воды [33]). Сравнение функционального химического состава ГК выполняли также методом колебательной спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Vertex-80 (Bruker) в таблетках с KBr в интервале частот 400–4000 см^{-1} . Результаты сравнения ИК-спектров препаратов ГК приведены на рис.1. Изображение частиц сорбента до и после контакта с гуматным раствором, их локальный элементный состав получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JEM 2100 с приставкой для энергодисперсионного локального анализа, рис.1.1.5.

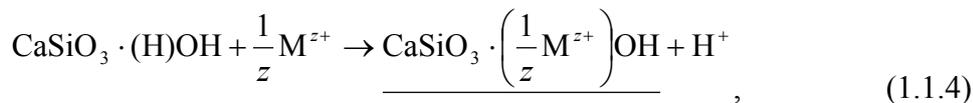
Экспериментально установленные ранее сорбционные характеристики образцов шлака по отношению к микроэлементам в речной воде позволили установить следующие химические превращения с участием этого сорбента [27]. Силикатный материал в результате гидратации самопроизвольно превращается из фазы C2S в гидратированный силикат CSH по реакции:



Протекание этой реакции во времени сопровождается ростом pH в приповерхностном слое частиц сорбента и в объёме раствора за счёт поступления в раствор молекул гидроксида кальция и их электролитической диссоциации по уравнению реакции (1.1.3), рис.1.1.6, (нижней чертой в уравнении (2) и далее обозначена принадлежность к твёрдой фазе сорбента). Это согласуется с зависимостью концентрации ионов Ca^{2+} от массы сорбента в растворе, не содержащем ГК, рис.1.1.7. Рост концентрации ионов Ca^{2+} и OH^- в этом случае вызывает пересыщение и гидролитическое осаждение оксигидратных соединений сорбируемых катионов (M^{z+}) на поверхности раздела зёрен силиката с раствором в соответствии с реакцией:



что эквивалентно сорбции многозарядных катионов (M^{z+}) из раствора по механизму поверхностного гидролиза. Одновременно с реакциями (2,3) сорбент может взаимодействовать с катионами (M^{z+}) как неспецифический слабокислотный катионообменник [12] по реакции:



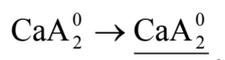
однако роль этой обменной реакции должна быть подавлена в области рН 11.0 - 12.0 из-за нейтрализации протонов гидроксильных групп поверхности прежде всего молекулами высвобождающегося по (1.1.2) $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$. Неспецифическая ионообменная сорбция по (4) может обеспечивать относительно невысокие значения K_d для негидролизованых катионов. Напротив, для сорбции по (1.1.3) характерны большие значения K_d и слабая обратимость сорбции из-за образования катионами труднорастворимого гидроксида. Этому механизму отвечает своеобразная нелинейная зависимость коэффициентов распределения K_d от $[m]$, рис.1.1.8, когда извлекаемые микроэлементы в процессе взаимодействия сорбента с раствором частично сорбируются после гидролиза, а частично переходят в состояние, для которого характерны низкий или нулевой коэффициент распределения [20].

Присутствие в исследуемом растворе ГК, как видно из данных по составу раствора после контакта с сорбентом (рис.1.1.6-1.1.7) и найденных K_d сорбционного материала по отношению к микроэлементам (рис.1.1.8, значительно изменяет характер сорбционного процесса в целом.

Так, из данным экспериментов следует, что присутствие гуминовых кислот в сорбционной системе гораздо существеннее увеличивает концентрацию свободных ОН-ионов в сорбате в сравнении с сорбцией без добавления ГК в раствор, рис.1.1.6. Если в чистой речной воде повышение концентрации сорбента $[m]$ быстро завершается установлением рН 10.8, характерного для суспензий шлама в воде [27], то после добавления ГК до концентрации 0.50 г/л можно видеть монотонный рост рН (с увеличением $[m]$) вплоть до рН 12.1. Очевидно, этот эффект не может быть объяснён только диссоциативным распадом сорбента по (1.1.2), он вызван дополнительным взаимодействием ГК с сорбентом. Основной причиной этого взаимодействия согласно данным изотермы растворения сорбента (рис.1.1.7) может быть реакция взаимодействия депротонированной ГК (A^-) при рН>10 [23] с гидроксидом кальция в растворе, например по уравнению



и последующее осаждение части ионов кальция в форме труднорастворимого гуматного комплекса кальция или, что эквивалентно, вторичной адсорбции катионов кальция на адсорбированной поверхности депротонированной формой ГК [22]



или



Из сравнения данных электронной микроскопии и энергодисперсионного элементного анализа порошка исходного сорбента - шлака и того-же сорбента, выдержанного в растворе с ГК видно,

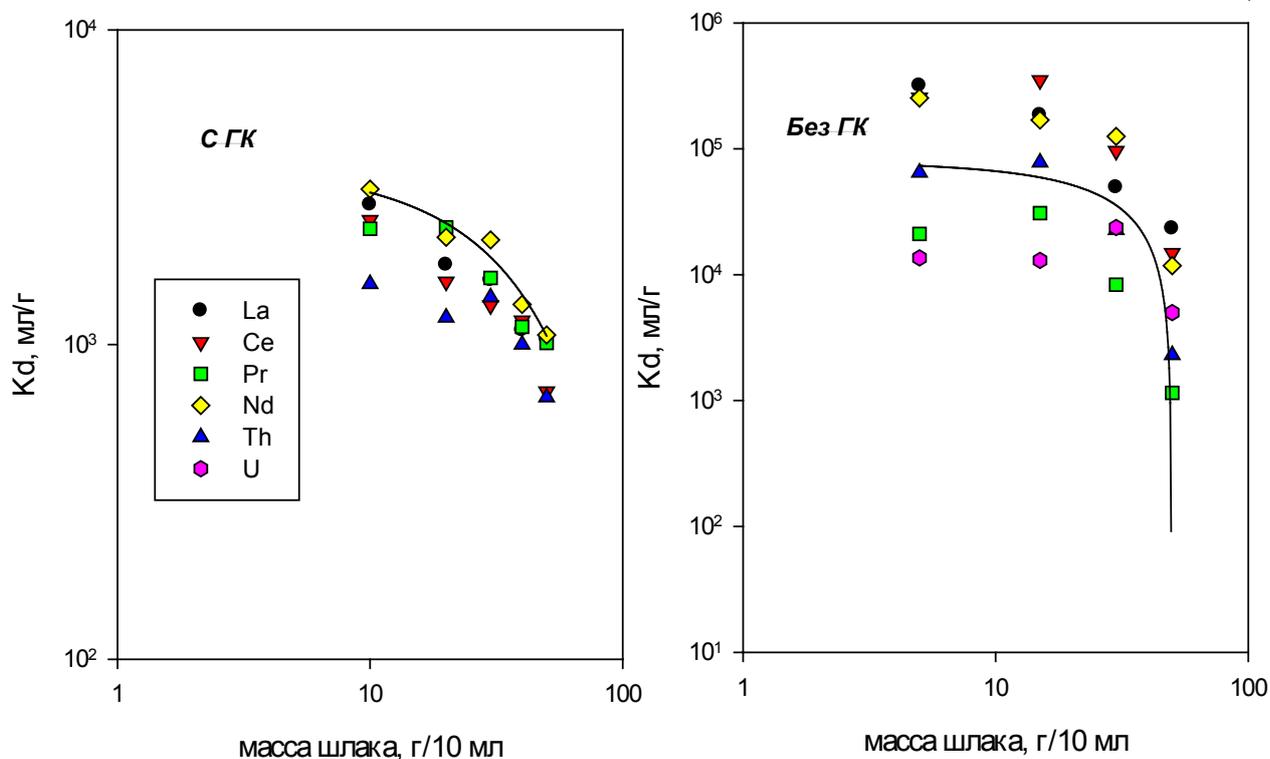


Рис. 1.1.8. Эмпирические значения коэффициента распределения Kd для микроэлементов La-Ce-Pr-Nd-Th-U силикатного сорбента, полученные при начальном pH речной воды 7.8 и времени контакта фаз 5 суток; 23 °С.

что после контакта с гуматным раствором частиц сорбента покрыты плёнкой вещества, содержащего атомы углерода и кальция. Это не противоречит предложенной схеме (5,6). Наблюдаемое в высоковакуумной камере микроскопа увеличение размеров частиц исходного сорбента с 10-20 мкм до 100-120 мкм у продукта взаимодействия сорбента с гуматным раствором позволяю предположить, что данные электронной микроскопии отражают реальные последствия роста содержания углерода и кислорода в поверхностном слое экспонированного сорбента в 1.5 – 2.0 раза, как следствие агломерации частиц шлака, рис.1.1.5. Это может быть вызвано известной склонностью к агрегированию продуктов взаимодействия ГК с ионами кальция [37]. Другим наблюдаемым в эксперименте подтверждением модели (1.1.5,1.1.6) является более значительное, чем при отсутствии ГК увеличение концентрации свободных гидроксильных ионов и pH раствора

с ростом массы сорбента $[m]$ (рис.1.1.6), выход концентрации ионов кальция (как и кремния) на насыщение (рис.1.1.8) вследствие блокирования поверхности сорбента продуктами адсорбции гуматных комплексов кальция.

Согласно изложенной выше модели, адсорбция поверхностью силикатного сорбента ГК и кальций-гуматного комплекса равносильна изменению сорбционных свойств исходного материала. Как видно из сопоставления изотерм сорбции La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Th(IV), U(VI) силикатом в речной воде без ГК и в присутствии ГК, в последнем случае специфичность сорбции уменьшается более чем в десять раз для каждого из элементов, рис.1.1.5. Особенно заметно влияние ГК на сорбцию ионов тория, коэффициент распределения для которого уменьшается на два порядка. В том же направлении увеличивается устойчивость гуматных комплексов сравниваемых катионов [38]. Поэтому, влияние ГК на специфичность силикатного сорбента нельзя отнести только за счёт гетерогенных процессов на поверхности раздела фаз сорбент-раствор; на падение коэффициента распределения должно влиять также комплексообразование индикаторных элементов с ГК в растворе.

Обнаруженное нами поведение гуматных комплексов редкоземельных и актинидных элементов по отношению к силикатному сорбенту вызвано присутствием ГК в весьма значительных концентрациях. В природных или технологических условиях применения силикатного сорбента концентрация ГК вряд ли будет превышать десятков мг/л [29], а значит и ухудшение сорбционных свойств будет не столь значительным. Тем не менее, полученные в работе результаты показывают, что для достижения технологически приемлемой степени очистки поверхностных вод от техногенных микроэлементов (радионуклидов) следует либо предусматривать в схемах очистки предварительное удаление органического углерода (ГК в первую очередь), либо использовать ГК в качестве самостоятельного сорбента, например после иммобилизации в золь-гель матрицу [39] или термообработки и гранулирования выделенного золя гуминовой кислоты [40].

Таким образом, с помощью сорбционного метода в работе проанализировано влияние гуминовых кислот на сорбционные свойства металлургического шлака, основным элементом которого является двухкальциевый силикат Ca_2SiO_4 . Показано, что взаимодействие ГК с сорбируемыми катионами в растворе и поверхностью сорбента изменяет характер сорбционного процесса, установленный ранее для двухкальциевого силиката. Следствием этого является уменьшение более чем на порядок величины сродства двухкальциевого силиката к многозарядным катионам (U(VI), PЗЭ(III), Th(IV)) при их сорбции из речной воды. Возможные причины изменения механизма химических превращений, ответственные за падение сорбционного сродства силикатного сорбента включают: реакции комплексообразования ГК с катионами металлов в водной фазе, конкурентные реакции сорбции ГК и/или кальциевых гуматных комплексов

поверхностью сорбента, приводящие к уменьшению сорбционного сродства всего материала в целом. Эти выводы согласуются с опубликованными ранее данными, характеризующими подавление сорбции микроэлементов природными силикатными ионообменниками в присутствии гуминовых кислот [41,42].

Литература к разделу 1.1.

1. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Argonne National Laboratory. 9700 S. Cass Avenue Argonne, IL 60439, USA. Elsevier Ltd. 2004. 283 p.
2. Wilson A.D., Nicholson J.W. Acid-Base Cements. Cambridge. Cambridge Univ. Press, 1993. 398 p.
3. Wagh A.S., Singh D., Jeong S.Y. Chemically bonded phosphate ceramics/In Handbook of Mixed Waste Management Technology, ed. C. Oh. Boca Raton. CRC Press, 2001, pp. 6.3.1-6.3.18.
4. Terra O., Dacheux N., Audubert F., Podorc R. Journal of Nuclear Materials. 352, 1-3, 2006, P.224-232.
5. Clavier N., Dacheux N. Inorg. Chem., 2006, 45, 1, P. 220-229.
6. Veilly E., E. du Fou de Kerdaniel, Roques J., Dacheux N., Clavier N. France Inorg. Chem., 2008, 47, 23, P. 10971-10979.
7. Germund Tyler. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. Plant and Soil. 2004. V. 267, P.191-206.
8. Barroso C.B., Nahas E. Applied Soil Ecology, 29, 1, 2005, P.73-83.
9. Chemical Speciation in the Environment. Second Edition/Edited by A.M. URE and C.M. DAVIDSON, Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow. Blackwell Science Ltd. 2002, 452 p.
10. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. // Успехи химии, 2003, 72, 11, С.1103-1114.
11. Требования промышленности к качеству минерального сырья (Справочник для геологов). Выпуск «Редкие земли». М.: Госгеолиздат, 1947. 37 с.
12. Поляков Е.В. Радиохимия. 2007. 49, 4. С. 378-383.
13. A. Bergelin. Acid-base properties and aggregation of humic materials. Dissertation Abstracts International. Proquest. 2003. V.63, N.2., 0276. Chemistry, Inorganic. Degree: Ph.D. DegreeYear: 2001. Institute: Kungliga Tekniska Hogskolan (Sweden). Publisher: Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden.
15. Poitrasson F., Oelkers E., Schotta J., Montela J-M. [Geochimica et Cosmochimica Acta](#). [68, 10](#), 2004, P. 2207-222.
16. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966.
17. Егоров Е.В., Макарова С.Б. Ионный обмен в радиохимии. М.: Атомиздат, 1971. С. 406.

18. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусков А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
19. Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов. Озерск–Москва: РИЦ ВЗБ ФГУП «ПО Маяк», 2011. 144 с.
20. Богданович Н.Г., Грушичева Е.А., Мишевец Т.О., и др. Шестая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2009». Тез. докл. М., 2009. С. 171.
21. E.N. Borai, R. Harjula, Malinen L., Paajanen A. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 172. P. 416-422.
22. Arambula-Villazana V., Solache-Rios M., Olguin M.T. // J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem. 2006. Vol. 55. P. 237-242.
23. Vesely V., Pekarek V. // Talanta. 1972. Vol. 19, N 3. P. 219–262.
25. El-Naggar I. M., Abou-Mesalam M. M. // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 149. P. 686–692.
25. Chena Q., Hills C. D., Yuan M. et al. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 153. P. 775–783.
26. Gupta V.K., Ali I. Environmental Water. Elsevier. 2013. P. 29-91.
27. Поляков Е.В., Цветохин А.Г., Барышева Н.М. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 498–503.
28. Поляков Е.В., Барышева Н.М., Швейкин Г.П. и др. Патент РФ Ru 2297275 C2. 2007.
29. Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. С.124.
30. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72, №11. С. 1103-1114.
31. Поляков Е.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 4. С. 432-438.
32. Поляков Е.В., Чеботина М.Я., Хлебников Н.А. и др. // Экология. 2012. №5, С. 1-8.
33. Polyakov E.V., Volkov I.V., Surikov V.T., Perelyaeva L.A.. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 286, N 3. P. 707-711.
34. Бердников И.А., Серов К.О. Патент РФ RU 2248339 C1. 2005.
35. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 200 с.
36. Yoon S.-H., Lee Ch.-H., Kim K.-J., Fane A. G. // Wat. Res. 1998. Vol. 323, N 7. P. 2180-2186.
37. Davis C.J., Eschenazi E., Papadopoulos K.D. // Colloid Polym. Sci. 2002. Vol. 280. P. 52-58.
38. Szabó Gy., Gucci J., Reiller P. et al. // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94. P. 553-557.
39. Laor Y., Armon R., Zolkov Ch. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2000. Vol. 19. P. 95–100.
40. Seki H., Suzuki A. // J. Colloid Interface Sci. 1995. Vol. 171. P. 490-494.
41. Pshinko G. N. // J. Water Chem. Technol. 2009 Vol. 31, N 3. P. 163–171.
42. Shaban I. S., Macfisek F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1998. Vol. 229, N 1-2. P. 73-78.

1.2. Исследование сорбционных свойств магнетита по отношению к ионам шестивалентного хрома, меди и никеля.

Общее описание задачи исследований и полученных результатов. Очистка природных и сточных вод от ионов шестивалентного хрома, меди и никеля представляет собой важную экологическую задачу в виду достаточно высокой токсичности последних. Одним из очень перспективных способов решения этой задачи является сорбционный метод. Главное достоинство этого метода очистки заключается в том, что он практически не вносит в очищаемый раствор новых посторонних ионов и веществ. Это позволяет использовать его для регенерации ряда технологических растворов (например, в гальванике), для переработки сточных вод, а также для очистки загрязнённых природных вод для последующего использования в коммунальном хозяйстве.

Сорбционная ёмкость сорбентов в значительной степени определяется их удельной поверхностью, которая возрастает при уменьшении размера частиц сорбента. Однако при этом, соответственно, усложняются процессы отделения сорбента от раствора традиционными методами отстаивания и фильтрования. Поэтому важной задачей является получение сорбентов, которые: (1) обладают хорошими сорбционными свойствами и (2) легко отделяются от раствора. Эта задача может быть решена, если в качестве сорбента использовать порошок из малых ферромагнитных частиц, которые после сорбции загрязнителей отделяются от раствора под действием градиентного магнитного поля. Одним из примеров ферромагнитного сорбента является магнетит (Fe_3O_4). Выбор этого вещества в качестве сорбента обусловлен несколькими причинами. Так, проводимые в настоящее время исследования свидетельствуют о том, что магнетит является эффективным сорбентом для удаления из водных растворов таких экологически опасных тяжёлых металлов, как шестивалентный хром и мышьяк. Кроме того, магнетит может быть довольно легко получен из отработанных травильных растворов (ОТР), что удешевляет его производство и может в какой-то мере частично решить проблему утилизации ОТР. При этом получаемые частицы имеют нанометровый размер и высокую удельную поверхность. Однако за счёт того, что в водном растворе они образуют агрегаты микронных размеров, осадок магнетита после окончания сорбционного процесса может быть легко отделён от раствора обычными методами, используемыми в промышленности (отстаивание, фильтрование). Вдобавок, вследствие того, что магнетит представляет собой ферромагнетик, использование градиентного магнитного поля позволит резко интенсифицировать этот процесс.

Проведённые в Институте химии твёрдого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН) показали, что магнетит является эффективным сорбентом для удаления из природных и сточных вод токсичных ионов меди, никеля и шестивалентного хрома. Причём процесс сорбции резко интенсифицируется

с повышением температуры раствора. При этом остаточная концентрация удаляемых ионов снижается до уровня ПДК.

Более детальное описание полученных результатов. Был синтезированы несколько образцов магнетита (Fe_3O_4) по технологии, позволяющей его получать из производственных сточных вод с высоким содержанием растворённого железа (ОТР – отработанные травильные растворы). Кроме того, для исследования были взяты также образцы магнетита полученные в Институте физики металлов (ИФМ Уро РАН) методом газофазного синтеза и в Институте электрофизики (ИЭФ Уро РАН). Значительный интерес представлял вопрос о влиянии размера, структуры и способа синтеза полученных частиц на сорбционные свойства магнетита.

Некоторые физико-химические свойства синтезированных образцов магнетита приведены в таблице, а внешний вид и электронно-микрофотографическое изображение одного из них – на рис. 1.2.1. Аттестация синтезированного порошка магнетита была произведена с помощью рентгенофазового и химического методов анализа, а также с использованием метода точечной БЭТ.

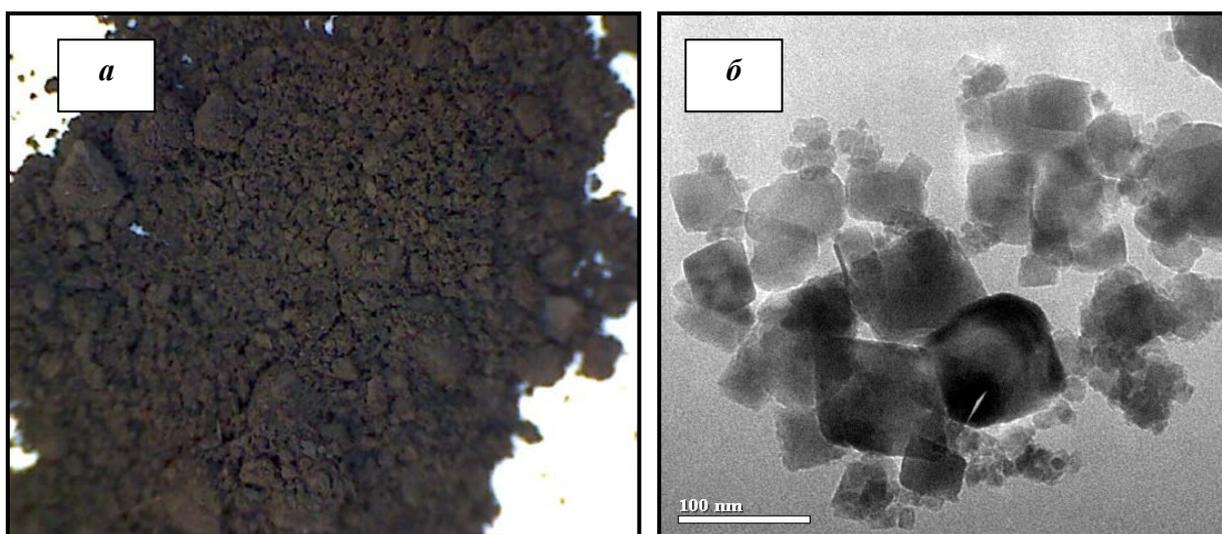


Рис. 1.2.1. Внешний вид (а) и электронно-микрофотографическое изображение (б) синтезированного образца магнетита.

Таблица. 1.2.1.

Физико-химические свойства испытанных образцов магнетита (M – намагниченность, d_{cp} – средний диаметр частиц; $S_{уд}$ – удельная поверхность частиц)

№ образца	Метод получения	Структура	M , $A \cdot m^2/kg$	$S_{уд}$ (по БЭТ), m^2/g	d_{cp} (БЭТ/рентген), нм

1	Газофазный	Орторомбическая	81	44,3	26/22
2	Газофазный	Орторомбическая	70	71,2	16/21
3	Химическое осаждение из водного раствора	Тетрагональная	82	21,9	53/32
4	Газофазный	Тетрагональная	84	21,4	54/54
5	Лазерное распыление	Кубическая	76	68,8	17/не опред.
6	Лазерное распыление	Кубическая	74	49,9	23/не опред.

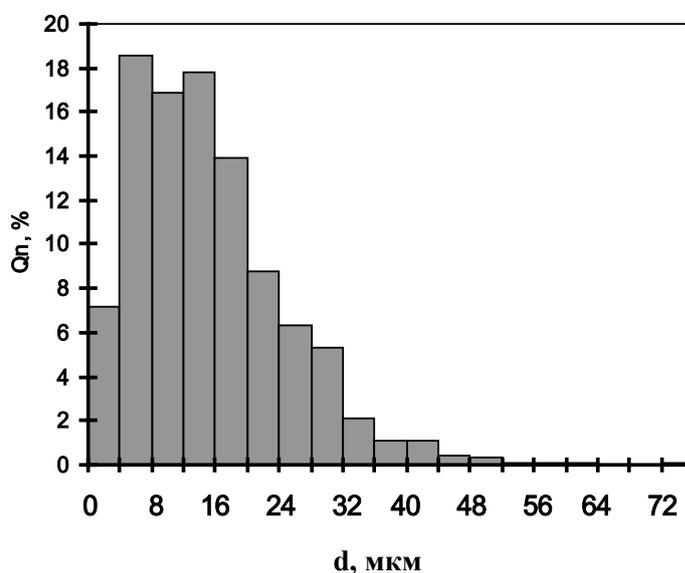


Рис. 1.2.2. Распределение по размерам частиц магнетита в образце №5. Q_n – доля частиц размером (диаметром) d .

Как видно, полученные порошки магнетита имели чёрный цвет (некоторые образцы были тёмно-коричневыми), и состояли из наночастиц размером 16-54 нм. Причём средний размер частиц, определённый с помощью рентгеновского анализа, оказался близок к результатам его расчёта по данным об удельной поверхности синтезированных порошков (при расчёте было принято, что плотность магнетита равна 5180 кг/м^3). Кроме того, прямые микроскопические измерения размера частиц магнетита также подтвердили это (рис. 1.2.2). Это указывает на то, что все полученные порошки магнетита действительно состояли из отдельных наночастиц указанного размера и не представляли собой пористые агломераты.

Процесса сорбции ионов шестивалентного хрома, меди и никеля магнетитом изучался в водных растворах, моделирующих природные и сточные воды, которые готовился путём

растворения в дистиллированной воде соответствующих солей. При помещении синтезированных порошков в модельный раствор было обнаружено образование крупных агрегатов из наночастиц магнетита, достигавших микронных размеров. Дисперсный состав этих агрегатов был определён по скорости их осаждения в модельном растворе фотоседиментационным методом. Расчётная удельная поверхность этих агрегатов (вычисленная исходя из среднего размера агрегатов) оказалась на три порядка меньше удельной поверхности исходных нанопорошков магнетита. Образовавшиеся агрегаты были очень устойчивы и не разрушались при механическом перемешивании растворов. При воздействии на суспензию ультразвуком наблюдалось частичное разрушение агрегатов (рис. 1.2.3), их средний размер при этом уменьшался, а расчётная удельная поверхность возрастала почти в 10 раз.

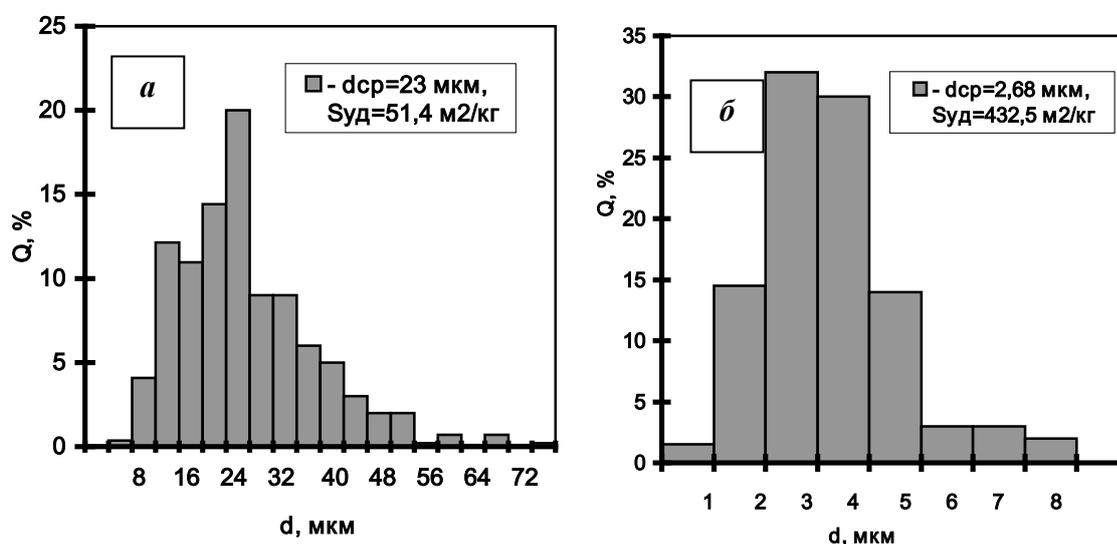


Рис. 1.2.3. Влияние ультразвука на дисперсный состав образовавшихся в модельном растворе агрегатов из наночастиц магнетита (образец №1): *а* – гранулометрический состав агрегатов из наночастиц магнетита в модельном растворе до воздействия на него ультразвука; *б* – то же после воздействия ультразвука. *Q* – массовая доля агрегатов (частиц) диаметра (размера) *d*; *S_{уд}* – удельная поверхность частиц.

При изучении сорбции ионов шестивалентного хрома проведённый химический анализ растворов после их выдержки в течение семи суток при комнатной температуре показал, что с увеличением массы внесённого в них магнетита концентрация шестивалентного хрома в растворах уменьшалась, т.е. наблюдался процесс сорбции хрома(VI). Причём воздействие на раствор ультразвуком, в результате которого расчётная удельная поверхность образовавшихся агрегатов из наночастиц магнетита возрастала (см. рис. 1.2.3), не приводило к последующему снижению остаточной концентрации хрома(VI) в растворе (рис. 1.2.4). Это указывает на то, что ультразвук не изменял фактическую поверхность частиц магнетита. Следовательно, несмотря на агрегацию наночастиц магнетита в растворе, вся их поверхность оставалась доступной для сорбции. Это, в

свою очередь, позволило сравнить между собой по эффективности сорбции шестивалентного хрома порошки магнетита, полученные разными методами (рис. 1.2.5).

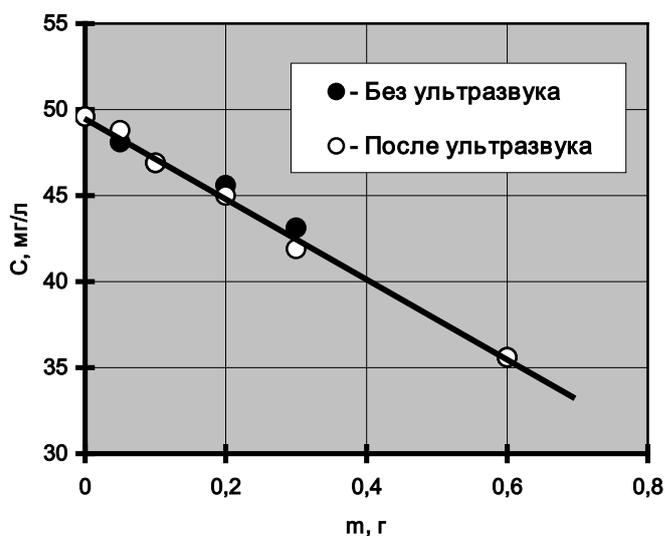


Рис. 1.2.4. Влияние ультразвука на сорбцию хрома(VI) магнетитом при температуре 25 ± 2 °С (образец №3). С – концентрация хрома(VI) в модельном растворе после сорбции; m – масса магнетита, внесённого в модельный раствор.

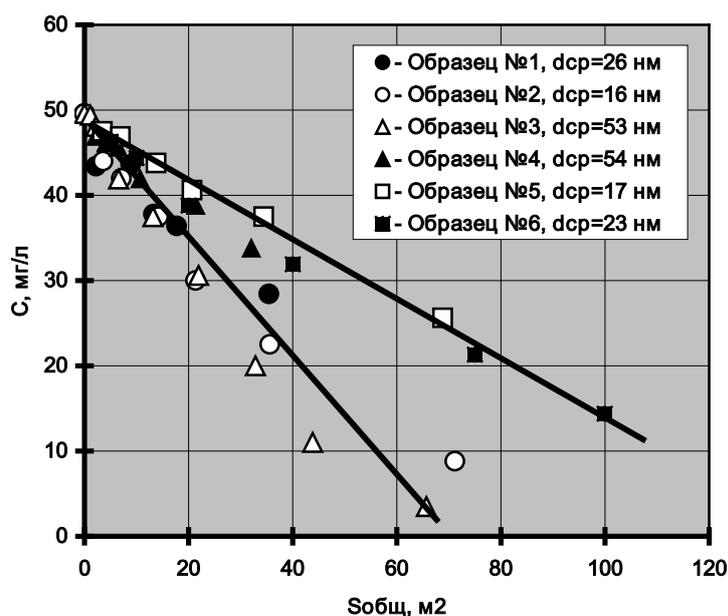


Рис. 1.2.5. Изменение концентрации хрома(VI) в модельном растворе после сорбции при температуре 25 ± 2 °С (время выдержки растворов с магнетитом - 7 суток). Sобщ – общая площадь поверхности частиц магнетита, помещённых в модельный раствор.

Проведённые эксперименты показали, что эффективность удаления хрома(VI) из раствора при использовании магнетита можно существенно повысить, если проводить процесс сорбции при повышенных температурах (рис. 1.2.6a). В результате, удаётся достичь полного (в пределах чувствительности метода химического анализа) удаления хрома(VI) из модельного раствора. Кроме того, в этом случае уже не наблюдается значительных отличий в сорбционной способности

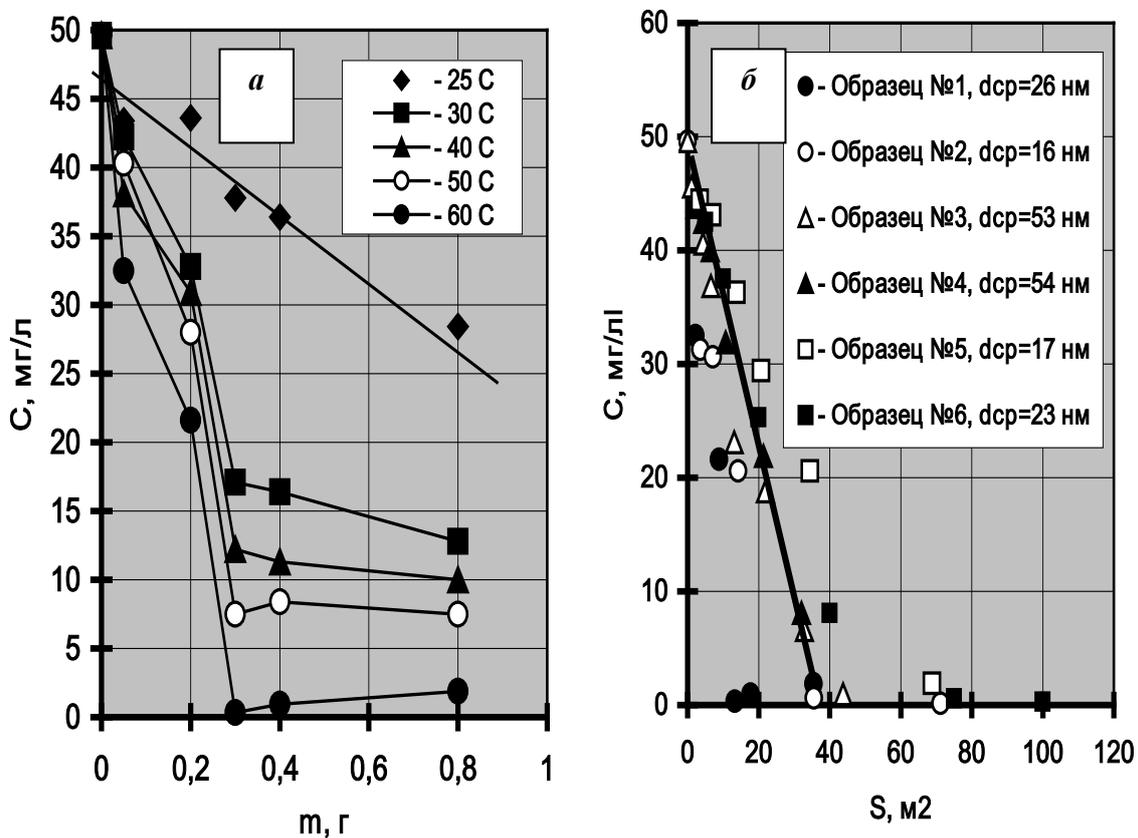


Рис. 1.2.6. Влияние температуры на процесс сорции хрома(VI) наноразмерным магнетитом (время выдержки растворов с магнетитом – 24 часа): *a* – образец №1, разная температура *б* – температура 60-80 °С.

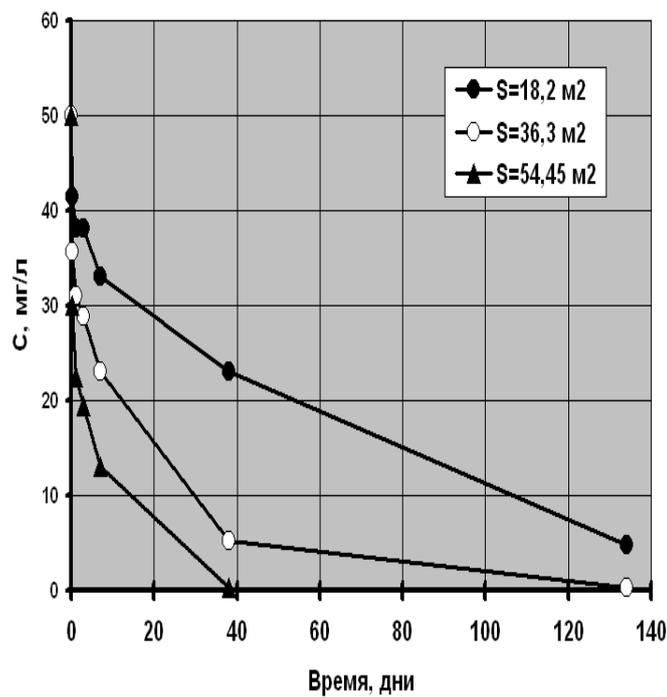
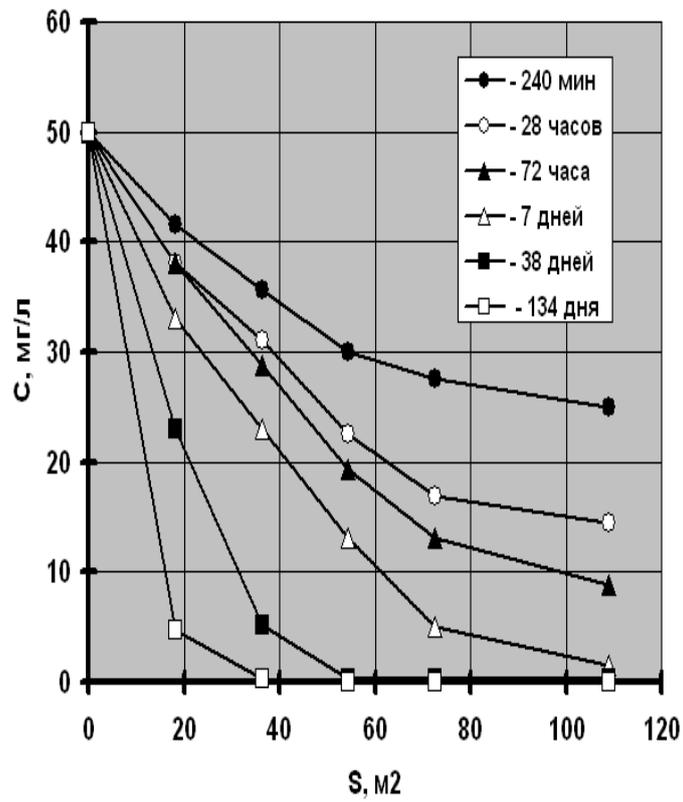


Рис. 1.2.7. Изменение остаточной концентрации (С) хрома(VI) в растворе в зависимости от общей площади поверхности (S) порошка магнетита, и длительности процесса сорбции (температура 25 ± 2 °C).

нанопорошков магнетита, полученных разными методами. Все экспериментальные точки, независимо от структуры, размера частиц магнетита и способа их получения, ложатся примерно на одну прямую (рис. 1.2.6б).

Дополнительные эксперименты показали, что сорбция хрома(VI) магнетитом носит необратимый характер. Так, помещение магнетита после проведения процесса сорбции в чистый (без хрома) модельный раствор не приводит к появлению в нём хромсодержащих ионов. Всё это указывает на хемосорбционный характер процесса поглощения хрома(VI) магнетитом. В данном случае под хемосорбцией подразумевается химическое взаимодействие адсорбента с сорбируемым веществом (адсорбатом), приводящее к образованию нового химического соединения. О хемосорбционной природе процесса взаимодействия хрома (VI) с магнетитом свидетельствуют и данные по его кинетике (рис. 1.2.7).

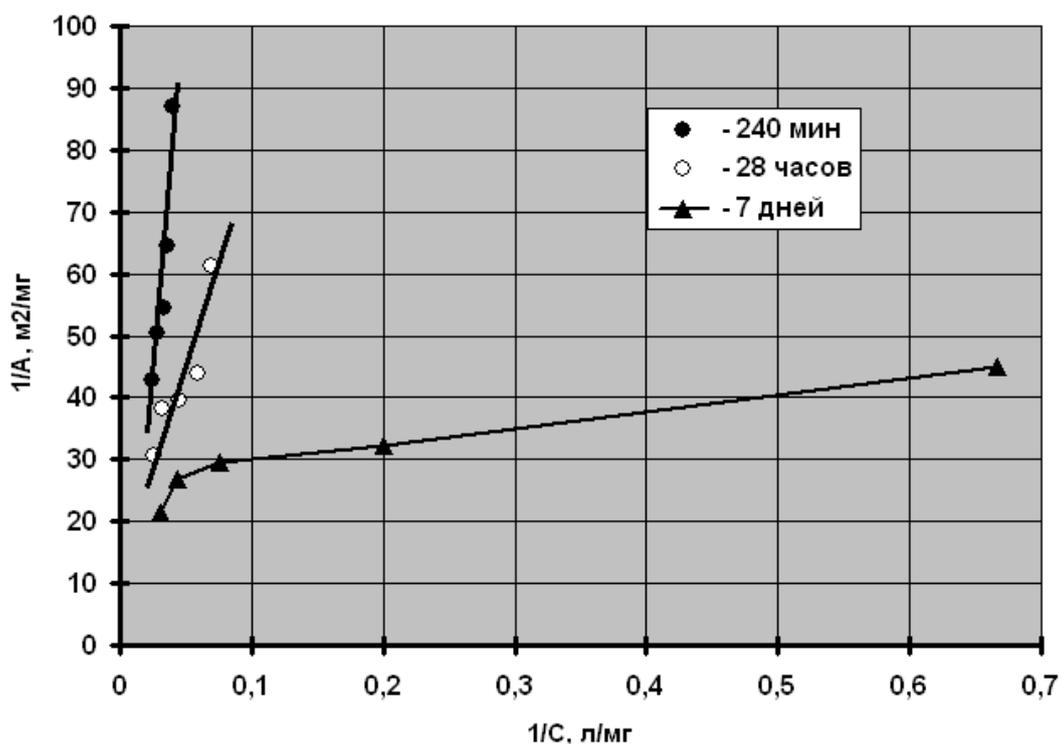


Рис. 1.2.8. Статика сорбции хрома(VI) магнетитом в координатах уравнения Ленгмюра (температура 25 ± 2 °С, А – величина адсорбции).

Обращает на себя внимание факт резкого снижения концентрации хрома(VI) в растворе в начальный период процесса сорбции (сразу после введения в раствор порошка магнетита), после которого следует длительный период её постепенного уменьшения. При этом изменяется и pH

растворов. Всё это позволяет предположить, что при сорбции хрома(VI) магнетитом одновременно протекают два процесса: (1) физическая адсорбция и (2) химическая реакция взаимодействия хрома(VI) с магнетитом (хемосорбция). Причём в первоначальный период первый процесс преобладает. Проведённые эксперименты подтвердили это (рис. 1.2.8).

Из рис. 1.2.8 видно, что экспериментальные данные по сорбции хрома(VI) магнетитом при длительности процесса сорбции 240 мин. и 28 часов хорошо аппроксимируются прямыми, что свидетельствует о справедливости уравнения Ленгмюра, и протекании процесса простой физической адсорбции. При более длительном проведении процесса сорбции (7 дней) зависимость имеет уже криволинейный вид (см. рис. 8). Можно предположить, что хемосорбция хрома(VI) магнетитом в этот период времени описывается уравнением реакции первого порядка относительно концентрации хрома(VI) в растворе:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \frac{S}{v} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot C \quad (1.2.1)$$

где v – объём раствора, м³; k – константа; E – энергия активации процесса сорбции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; τ – время, с.

Результаты обработки полученных данных в координатах уравнения (1) после его интегрирования представлены на рис. 1.2.9.

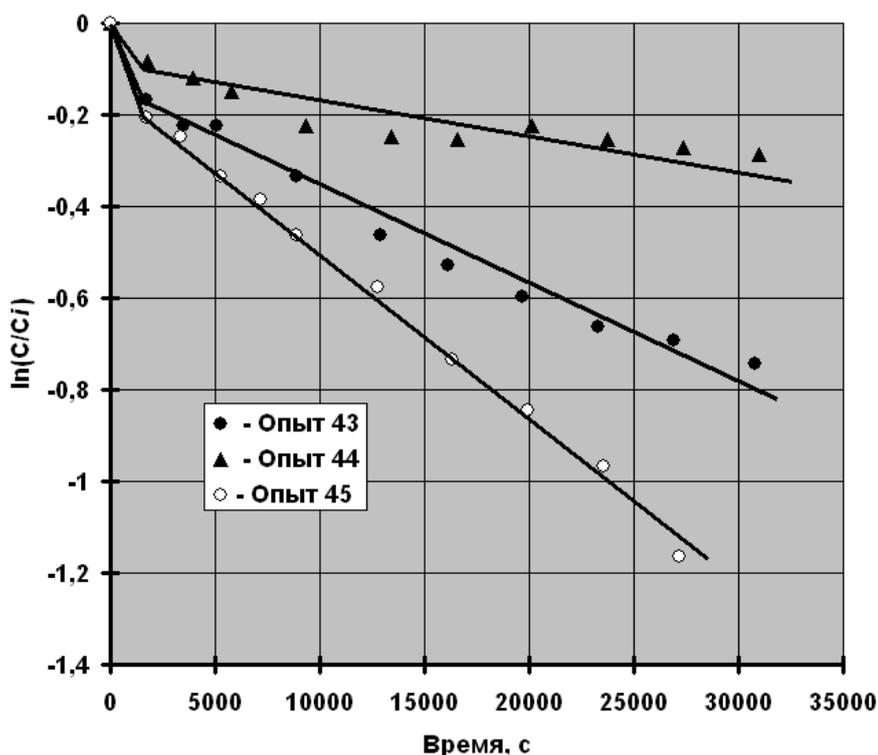


Рис. 1.2.9. Кинетика сорбции хрома(VI) магнетитом при температуре 80 °С в координатах уравнения (1) после интегрирования (опыт 43 – $S=36,3 \text{ м}^2$, опыт 44 – $S=18,2 \text{ м}^2$, опыт 45 – $S=54,5 \text{ м}^2$); $C_i=50 \text{ мг/л}$ – начальная концентрация хрома(VI) в растворе.

Как видно, экспериментальные результаты (за исключением первых двух точек, относящихся к процессу простой физической адсорбции) хорошо аппроксимируются прямыми, что подтверждает высказанное выше предположение. Результаты обработки всех полученных данных в координатах преобразованного (после интегрирования) уравнения (1) представлены на рис. 10.

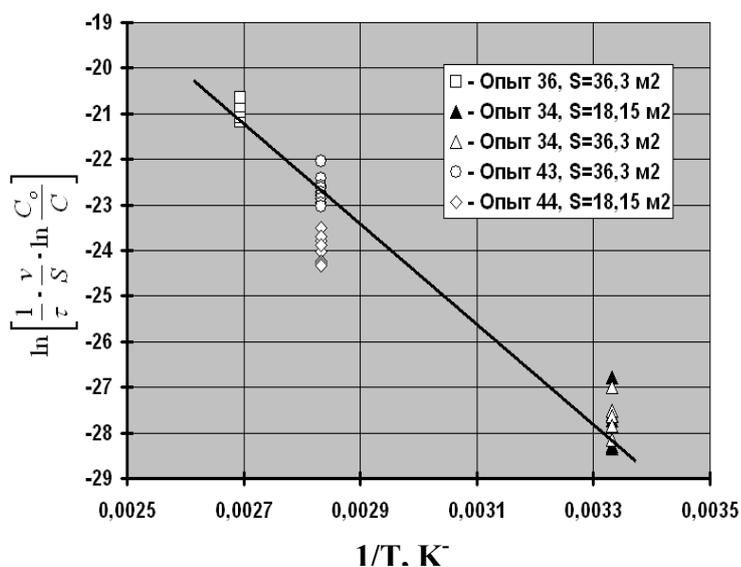


Рис. 1.2.10. Экспериментальные данные по кинетике сорбции хрома(VI) магнетитом при температурах 25, 80 и 98 °С в координатах преобразованного после

В результате обработки экспериментальных данных по сорбции хрома(VI) магнетитом при разных температурах были определены параметры уравнения (1):

$$-\frac{dC}{d\tau} = 98,9 \frac{S}{v} \cdot \exp\left(-\frac{(80,9 \pm 8,0) \cdot 10^3}{RT}\right) \cdot C \quad (1.2.2)$$

Как видно, энергия активации процесса взаимодействия хрома(VI) с магнетитом довольно высока и составляет 80,9 кДж/моль. Следует отметить также, что проведённые эксперименты свидетельствуют о том, что при использовании магнетита в качестве сорбента, в технологических расчётах можно оперировать прямо с величиной его удельной поверхности. Это упрощает подбор необходимого количества магнетита для достижения заданной величины очистки растворов.

Полученные экспериментальные данные позволили определить сорбционную ёмкость магнетита по отношению к хрому(VI) при простой физической адсорбции и при хемосорбции:

- простая физическая адсорбция – $0,0264 \text{ мг/м}^2$
- хемосорбция – $0,251 \text{ мг/м}^2$

Из приведённых данных видно, что сорбционная ёмкость магнетита по отношению к хрому(VI) при хемосорбции почти на порядок превосходит его сорбционную ёмкость при простой физической адсорбции. Необходимо отметить, что все полученные данные относятся к раствору с $\text{pH}=7-7,5$. Однако проведённые эксперименты показали, что в процессе сорбции pH растворов меняется и зависит от массы порошка магнетита в нём. Результаты дополнительных опытов (рис. 1.2.11) свидетельствуют о том, что сорбционная эффективность (а значит и величина сорбционной ёмкости) магнетита по отношению к хрому(VI) зависит от величины pH исходного раствора и уменьшается с его возрастанием. В связи с этими новыми данными в дальнейшем планируется провести исследования для определения сорбционных характеристик магнетита по отношению к хрому(VI) в зависимости от pH исходного очищаемого раствора.

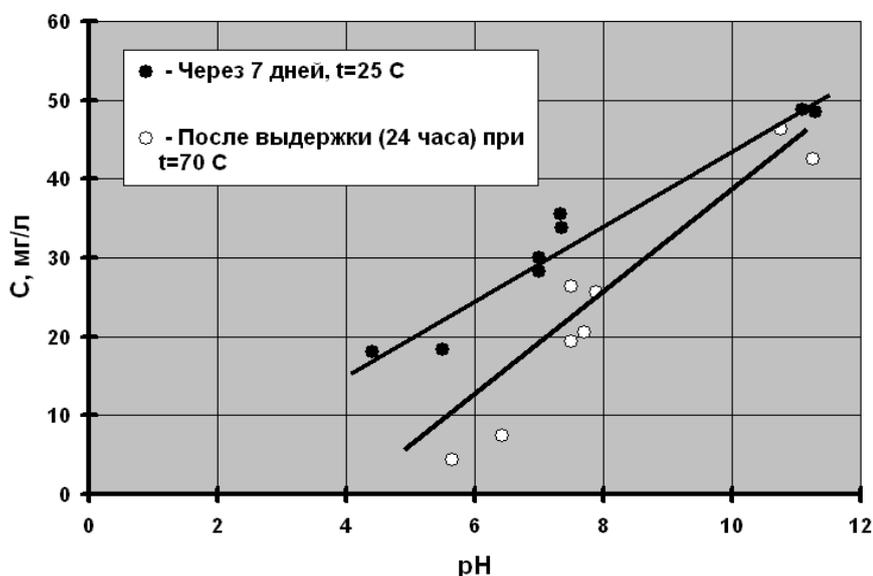


Рис. 1.2.11. Влияние pH исходного очищаемого раствора на величину остаточной концентрации хрома(VI) в растворе после окончания процесса

Аналогичные результаты были также получены при изучении сорбции ионов меди и никеля магнетитом. Некоторые результаты показаны на рис. 1.2.12 и 1.2.13.

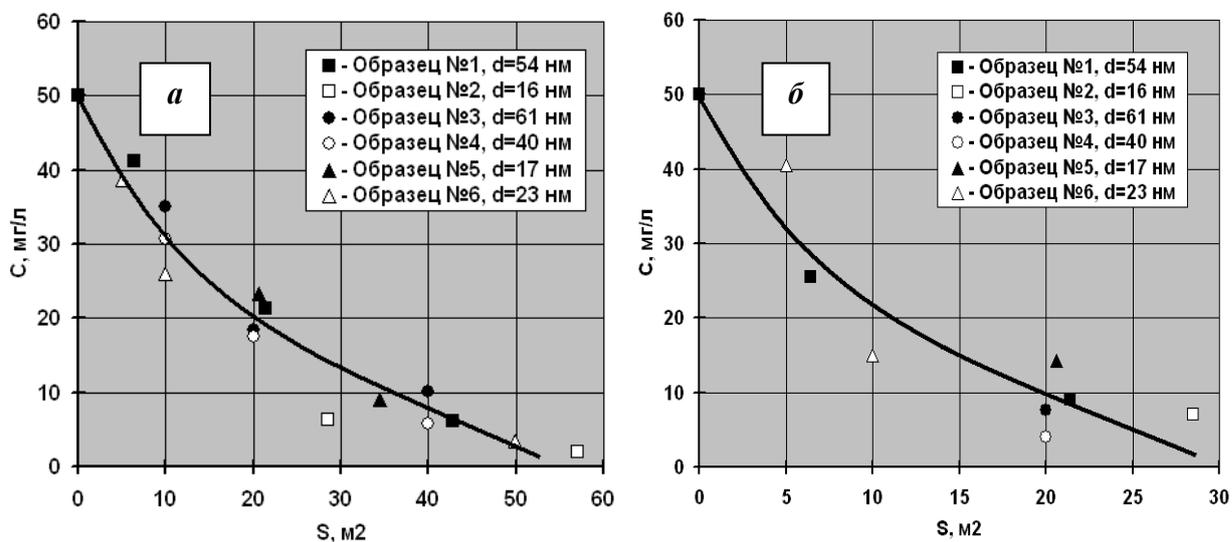


Рис. 1.2.12. Изменение концентрации (C) ионов меди в модельном растворе после сорбции при температуре 25 ± 2 °C (a, время выдержки растворов с магнетитом - 7 суток) и при температуре 75 °C (б, время выдержки растворов с магнетитом – 24 часа). S – общая площадь поверхности частиц магнетита, помещённых в модельный раствор.

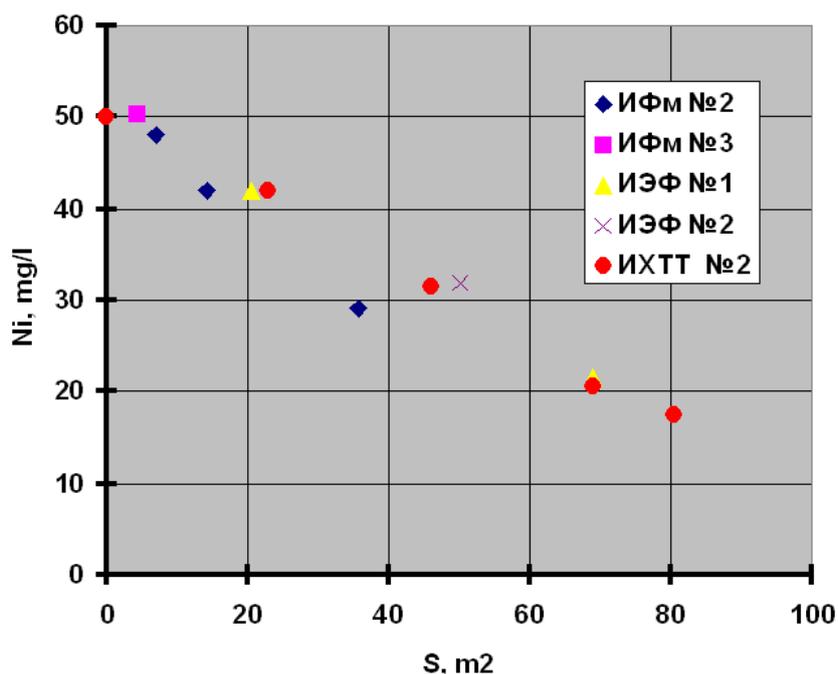


Рис. 1.2.13. Изменение концентрации (Ni) ионов никеля в модельном растворе после сорбции при температуре 25 ± 2 °C (a, время выдержки растворов с магнетитом - 7 суток).

Все полученные результаты превосходят мировой уровень. Так, впервые показано, что - магнетит является высокоэффективным сорбентом для удаления шестивалентного хрома из загрязнённых природных и сточных вод;

- для всех синтезированных порошков магнетита, независимо от способа их получения, в изученном диапазоне размеров наблюдается отсутствие влияния структуры и размера частиц на их сорбционную способность;

- в водных растворах наночастицы магнетита образуют крупные агрегаты микронных размеров, однако это не оказывает влияния на процесс сорбции и вся поверхность наночастиц магнетита, образующих агрегаты, доступна для сорбции;

- благодаря образованию крупных агрегатов из наночастиц, магнетит после проведения процесса сорбции может быть легко отделён от раствора обычными методами, используемыми в промышленности (отстаивание, фильтрование);

- при сорбции хрома(VI) магнетитом одновременно протекают два процесса: (1) простая физическая адсорбция и (2) химическое взаимодействие хрома(VI) с магнетитом (хемосорбция);

- химическое взаимодействие хрома(VI) с магнетитом описывается уравнением реакции первого порядка относительно концентрации хрома(VI) в растворе, определена энергия активации этого процесса и другие кинетические параметры;

- при использовании магнетита в качестве сорбента, в технологических расчётах можно оперировать прямо с величиной его удельной поверхности, это упрощает подбор необходимого количества магнетита для достижения заданной величины очистки растворов;

- определена сорбционная ёмкость магнетита по отношению к хром(VI) при простой физической адсорбции и при хемосорбции.

Однако исследования по сорбции магнетитом ионов шестивалентного хрома и особенно меди и никеля ещё не закончены и будут продолжены с целью определения механизма процесса сорбции и его параметров.

1.3. Исследование по кристаллизации.

Проводились исследования по изучению механизма формирования гранулометрического состава кристаллов при спонтанной кристаллизации. Так, было сделано предположение о том, что срастание кристаллов при массовой кристаллизации происходит по механизму, который был предложен А.Ф. Полаком, т.е. через образование между сблизившимися кристаллами зародышевых мостиков. Были выведены теоретические уравнения, позволяющие проверить это предположение. Например, если предположить, что в процессе массовой кристаллизации солей срастание их кристаллов протекает по механизму, предложенному А.Ф. Полаком, то для коэффициента скорости агрегации кристаллов можно записать следующие уравнения:

$$K_a = K_w^* \left(1 - e^{-D_3 e^{\frac{-D_1}{\ln \frac{C}{C_0} + D_2}}} \right) \approx K_w^* D_3 \cdot \exp \left(- \frac{D_1}{\ln \frac{C}{C_0} + D_2} \right) \quad (1.3.1)$$

$$D_1 = \frac{4h\sigma^2 N_A M}{\rho_T R^2 T^2} \quad (1.3.2)$$

$$D_2 = \frac{2\sigma M}{h\rho_T R T} \quad (1.3.3)$$

$$D_3 = I_0 \tau_k \quad (1.3.4)$$

где K_w^* , D_1 , D_2 , D_3 , I_0 – константы; h – высота зародыша-мостика, соединяющего срастающиеся кристаллы, м; τ_k – время контактирования кристаллов при столкновении, с; M – молярная масса соли, кг/моль; σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), Дж/м²; ρ_T – плотность кристаллов соли, кг/м³; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

Если срастание кристаллов при кристаллизации происходит за счет образования контактных зародышей-мостиков, то компьютерная обработка данных по кинетике агрегации кристаллов (K_a и C) позволит подобрать значения величин D_1 , D_2 и $K_w^* \cdot D_3$, удовлетворяющих зависимости (1)

Эти расчёты подтвердили, что действительно можно подобрать такие параметры D_1 , D_2 и $K_w^* \cdot D_3$, при которых формула (1.3.1), с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные данные по кинетике агрегации кристаллов солей при их спонтанной кристаллизации из водных и водно-спиртовых растворов. Так, на рис. 1.3.1 и 1.3.2 приведены, как типичные, некоторые из полученных зависимостей. Найденные значения параметров D_1 и D_2 позволили оценить значения высоты зародыша мостика и удельную поверхностную энергию изученных солей (см. табл.1.3.1).

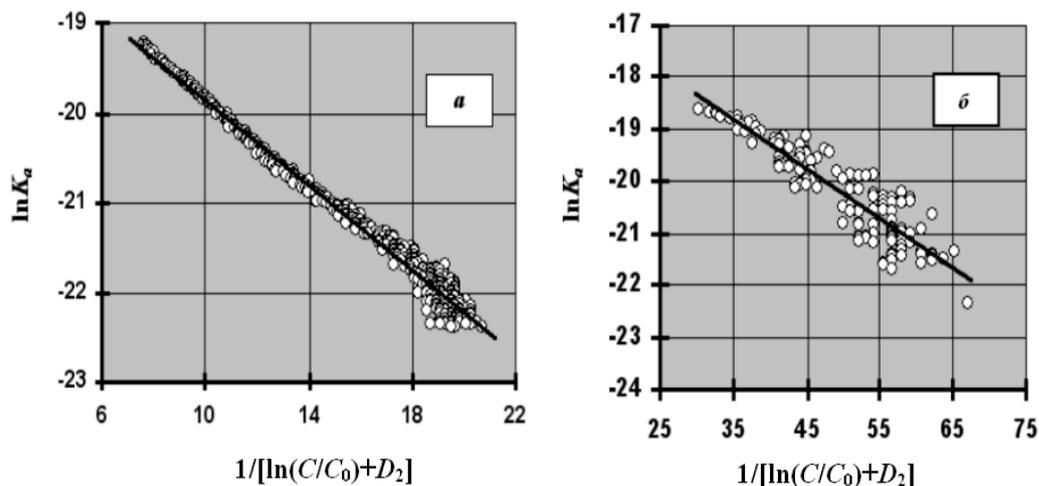


Рис. 1.3.1. Зависимость коэффициента скорости агрегации K_a кристаллов нитрата калия от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (1) (после его логарифмирования): *а*– опыт 1 и *б* – опыт 3.

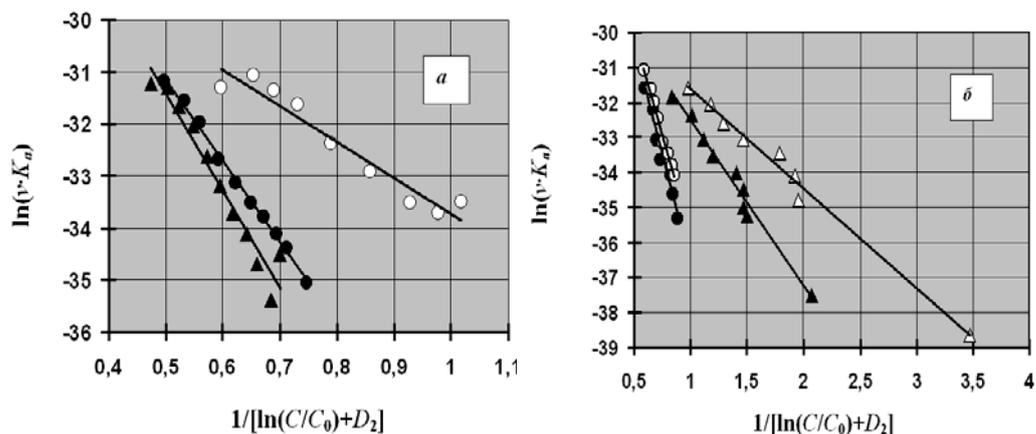


Рис. 1.3.2. Зависимость коэффициента скорости агрегации кристаллов моногидрата оксалата кальция от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (1) (после его логарифмирования): *a*– данные работы [1], \circ – $\text{Ca}/\text{C}_2\text{O}_4=2$; \bullet – $\text{Ca}/\text{C}_2\text{O}_4=3,33$; \blacktriangle – $\text{Ca}/\text{C}_2\text{O}_4=2,5$; *b* – данные работы [2], \circ – $\text{Ca}/\text{C}_2\text{O}_4=1$; \bullet – $\text{Ca}/\text{C}_2\text{O}_4=0,2$; \blacktriangle – $\text{Ca}/\text{C}_2\text{O}_4=10$; \triangle – $\text{Ca}/\text{C}_2\text{O}_4=5$.

Таблица.1.3.1.

Результаты расчетов параметров процесса агрегации и срастания кристаллов при спонтанной кристаллизации различных солей из пересыщенных водных и водно-спиртовых растворов.

Формула соли	$C_{cn}, \%$	$\sigma,$ мДж/м ²	$S_\sigma,$ мДж/м ²	$h \cdot 10^9,$ м	$S_h,$ м	n
KCl	0-25,76	0,98	0,703	4,1	0,214	223
NaCl	14,85-29,72	0,97	0,402	3,4	0,127	76
KNO ₃	0	2,19	2,11	2,46	0,67	4202
	12,85	2,03	-	1,83	-	15
	7,73	0,96	-	2,34	-	11
NaNO ₃	29,72	1,54	-	1,49	-	7
CaSO ₄ ·2H ₂ O	17,83	12,59	-	0,94	-	13
	17,83	10,78	-	1,08	-	7
NaNO ₂	29,72	0,30	-	4,23	-	5
	32,20	0,44	-	4,40	-	14
K ₂ SO ₄	5,15	1,66	-	2,02	-	17
	10,31	2,80	-	2,31	-	18
Ba(NO ₃) ₂	14,85	3,88	-	1,58	-	17
	5,94	2,58	-	1,57	-	17
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O [26]	0	24,3	-	1,09	-	10
		26,9	-	1,08	-	11
		16,3	-	1,07	-	9
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O [27]	0	21,0	-	1,15	-	7
		20,1	-	1,15	-	8
		8,7	-	1,56	-	7
		12,3	-	1,31	-	8

S_σ – выборочное стандартное отклонение σ ; S_h – выборочное стандартное отклонение h ; n – число расчётных точек.

Из табл. видно, что полученные значения удельной поверхностной энергии и высоты зародышей-мостиков имеют разумную величину. Наличие этилового спирта в растворе не

оказывает на них заметного влияния [это хорошо видно на примере кристаллизации KCl , NaCl , KNO_3 , K_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, см. табл.1.3.1]. Как и следовало ожидать, для малорастворимых солей ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) значения σ выше, чем для хорошо растворимых. Кроме того, значения σ хорошо согласуются с литературными данными, а также с результатами данного исследования. Например, величина удельной поверхностной энергии для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ близка к значению, найденному при исследовании поверхностной кристаллизации этой соли. Отметим также не очень высокую точность найденных значений удельной поверхностной энергии и высоты зародыша-мостика. Однако если учесть, что для оценки постоянных D_1 , D_2 и $K_w^* \cdot D_3$ использовался нелинейный вариант метода наименьших квадратов, а также результаты косвенных измерений, вряд ли следовало ожидать лучший результат.

Микроскопический анализ взаимного расположения кристаллов в образовавшихся кристаллических агломератах также свидетельствует в пользу механизма срастания кристаллов через образование между ними зародышей-мостиков. Так, в кристаллическом продукте после окончания кристаллизации были обнаружены сростки (агломераты) кристаллов неправильной формы, образование которых можно объяснить, только если предположить, что их срастание произошло почти мгновенно во время столкновения в перемешиваемом мешалкой растворе (см. рис. 3). Добавим также, что анализ опубликованных литературных данных показал, что агломераты кристаллов неправильной формы обнаруживаются и при кристаллизации других солей.

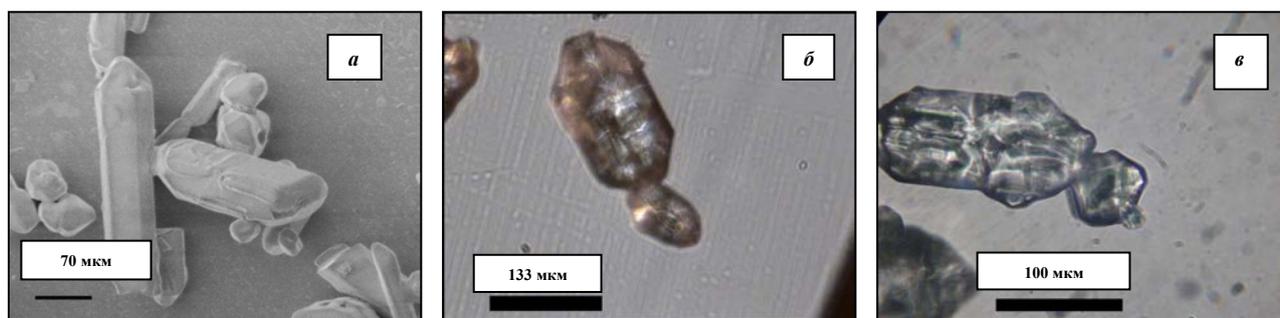


Рис. 1.3.3. Микрофотографии агломератов неправильной формы из кристаллов нитрата калия, обнаруженных в осадке после завершения кристаллизации.

Таким образом, результаты проведённых исследований подтверждают, что срастание кристаллов при массовой кристаллизации происходит через образование между ними зародышей-мостиков согласно теории А.Ф. Полака.

Полученные результаты позволяют предложить модель, описывающую процесс спонтанной кристаллизации после окончания индукционного периода кристаллизации и начала агрегации образовавшихся кристаллов. В основе предложенной модели кристаллизации лежат представления о том, что гранулометрический состав кристаллов при кристаллизации солей из

водных растворов формируется в результате двух одновременно идущих процессов: (1) роста кристаллов в пересыщенном растворе и (2) агрегации и срастания кристаллов в ходе кристаллизации.

Математическая модель описывается системой дифференциальных уравнений, которые могут быть решены численно методом Рунге-Кутты:

$$-\frac{dC}{d\tau} = 3,3\Psi^{-1}(\pi \cdot \rho_T)^{1/3} \cdot n^{1/3} \cdot k_g (C_{in} - C)^{2/3} (C - C_0)^z \quad (1.3.5)$$

$$\frac{dn}{d\tau} = -n^2 \cdot v \cdot K_a = -n^2 \cdot v \cdot K_w^* \cdot D_3 \cdot e^{-\frac{D_1}{\ln \frac{C}{C_0} + D_2}} \quad (1.3.6)$$

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -2 \cdot v \cdot K_a \cdot n_1 \cdot n \quad (1.3.7)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = 2 \cdot v \cdot K_a (0,5 \cdot n_1^2 - n_2 \cdot n) \quad (1.3.8)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = 2 \cdot v \cdot K_a (n_1 \cdot n_2 - n_3 \cdot n) \quad (1.3.9)$$

$$\frac{dn_k}{d\tau} = v \cdot K_a (n_1 \cdot n_{k-1} + n_2 \cdot n_{k-2} + n_3 \cdot n_{k-3} + \dots + n_{k-1} \cdot n_1) - 2 \cdot v \cdot K_a \cdot n_k \cdot n \quad (1.3.10)$$

где n – общая концентрация кристаллов в растворе, м^{-3} ; n_1 – концентрация первичных кристаллов в растворе (тех кристаллов, которые были в растворе сразу после окончания индукционного периода кристаллизации, перед началом процесса агрегации), м^{-3} ; n_2, n_3, \dots, n_k – концентрация кристаллов (точнее кристаллических агрегатов), состоящих из 2, 3, ... k – первичных кристаллов соответственно, м^{-3} . Следует отметить, что сразу после окончания индукционного периода кристаллизации, перед началом процесса агрегации $n_1 = n$.

В системе уравнений (1.3.5)-(1.3.10) первые два уравнения системы описывают изменение концентрации соли и общей концентрации кристаллов в растворе при кристаллизации после окончания индукционного периода. Следующие уравнения упомянутой выше системы позволяют найти концентрации кристаллов (кристаллических агрегатов), состоящих из двух, трех, четырех, ... k первичных кристаллов при кристаллизации.

Диаметр (d_k) образовавшихся кристаллов (кристаллических агломератов) и их массовая доля (Q_k) в осадке может быть в первом приближении найден по формулам:

$$d = d_k = \left(\frac{6k^{2/3}(C_{in} - C)}{\pi\rho_T \sum_k n_k k^{2/3}} \right)^{1/3} \quad (1.3.11)$$

$$Q_k = \frac{100n_k k^{2/3}}{\sum_k n_k k^{2/3}} \quad (1.3.12)$$

$$Q = \sum_k Q_k \quad (1.3.13)$$

где d_k – диаметр кристалла или кристаллического агрегата, состоящего из k первичных кристаллов, м; Q_k – массовая доля в осадке кристаллов или кристаллических агрегатов, состоящих из k первичных кристаллов, %; Q – общая массовая доля в осадке всех кристаллов и кристаллических агрегатов, состоящих от 1 до k первичных кристаллов, %.

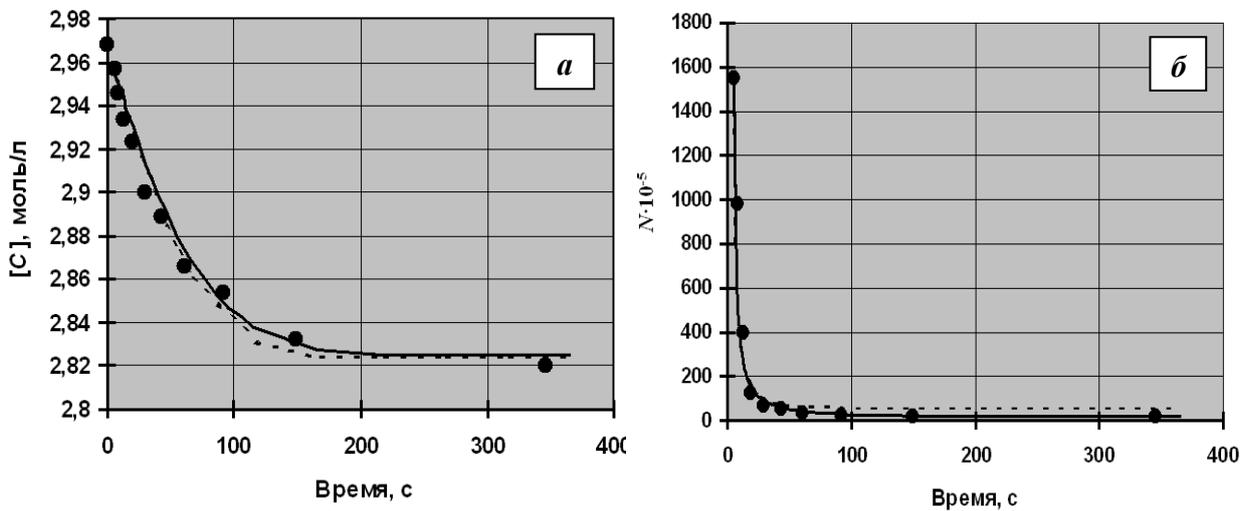


Рис. 1.3.4. Изменение концентрации и общего числа кристаллов KCl в растворе при кристаллизации этой соли из водно-спиртового раствора в опыте 7: ● – эксперимент; — – теоретический расчёт при $D_1=0,69 \cdot 10^{-2}$, $D_2=0,70 \cdot 10^{-3}$ и $K_w^* \cdot D_3=0,52 \cdot 10^{-8}$; - - - - теоретический расчёт при средних параметрах D_1 , D_2 и $K_w^* \cdot D_3$.

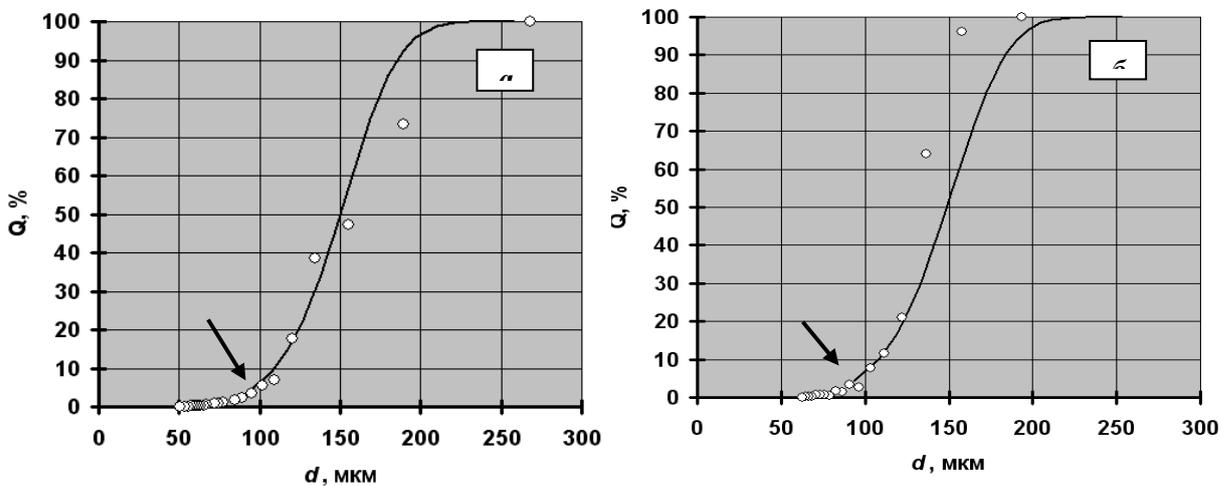


Рис. 1.3.5. Распределение по размерам кристаллов KNO_3 в конце кристаллизации этой соли из пересыщенного водного раствора: а - опыт 1; б – опыт 4; ○ – эксперимент; — – теоретический расчёт по уравнениям (4.21)-(4.23) при $D_1=0,2358$, $D_2=0,0483$, $K_w^* \cdot D_3=2,5$ (опыт 1) и $D_1=0,0455$, $D_2=0,0101$, $K_w^* \cdot D_3=11,608$ (опыт 4).

Типичные результаты расчёта по этим уравнениям представлены на рис. 1.3.4 и 1.3.5. На рис. 1.3.5 стрелками отмечено начало теоретических кривых, описывающих гранулометрический состав образовавшегося кристаллического продукта. Видно, что в области малых значений диаметров кристаллов наблюдается некоторое расхождение. Оно обусловлено приближённым характером расчётов по формулам (1.3.11) и (1.3.12), а также тем, что предложенная модель не учитывает процесс дробления кристаллов при их столкновении в растворе с мешалкой и стенками кристаллизатора. Тем не менее, не смотря на это, в целом, как видно, наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных точек с расчётными зависимостями.

Была также предпринята попытка учесть влияние процесса сольватации частиц растворённого вещества на зарождение и рост кристаллов при кристаллизации из растворов в классической термодинамической теории нуклеации. Из полученных уравнений следует, что гетерогенное зародышеобразование и рост кристаллов в растворах должны преимущественно протекать за счёт присоединения частиц кристаллизующегося вещества прямо из объёма раствора, так как энергия активации этого процесса ниже по сравнению с энергией активации процесса присоединения частиц кристаллизующегося вещества из адсорбированного слоя на поверхности кристалла. Кроме того, при справедливости принятых допущений следует ожидать, что энергия активации процесса гомогенного зародышеобразования в молекулярных расплавах должна быть равна удвоенной энергии активации процесса диффузии частиц кристаллизующегося вещества в объёме расплава, а при кристаллизации из растворов энергия активации процесса роста кристаллов по механизму мононуклеарного двумерного зародышеобразования должна быть равна энергии активации процесса гетерогенного зародышеобразования этих же кристаллов на собственной подложке. Энергии активации процессов гетерогенного зародышеобразования кристаллов на чужеродной и собственной подложках должны быть близки между собой. При полинуклеарном росте энергия активации процесса должна быть близка к энергии активации процесса роста кристалла по нормальному или дислокационному механизмам. При этом энергия активации процесса роста кристаллов по нормальному или дислокационному механизмам оказывается примерно в полтора-два раза ниже энергии гомогенного и гетерогенного зародышеобразования этих же кристаллов в растворе. Сопоставление полученных теоретических уравнений с имеющимися экспериментальными данными подтвердило их справедливость.

Литература к разделу 1.3.

[1]. Bramley A.S., Hounslow M.J. and Ryall R.L. Aggregation during precipitation from solution. Kinetics for calcium oxalate monohydrate // Chem. Eng. Sci. – 1997. – Vol. 52. - P. 747-757.

[2]. Hounslow M.J., Bramley A.S. and Paterson W.R. Aggregation during precipitation from solution. A pore diffusion-reaction model for calcium oxalate monohydrate // J. of Colloid. and Interface Sci. – 1998. – Vol. 203. – P. 383-391.

1.4. Экспериментальная оценка фотокаталитических свойств оксидов Ti(IV), Zn(II), получаемых прекурсорными методами. Кислотно-основные и фотокаталитические свойства допированных оксигидратов Ti(IV)

Для аттестации свойств материалов, синтезируемых в лаборатории Физико-химических методов анализа (акад. Г.П. Швейкин с сотр.), лаборатории Неорганического синтеза (д.х.н. Красильников и сотр.), лаборатории Квантовой химии и спектроскопии (д.х.н. Т.А. Денисова с сотр.) в электрохимической группе лаборатории Физико-химических методов анализа создана методика определения фотокаталитических свойств порошковых материалов изотермическим методом ограниченного объёма, основанная на облучении суспензии исследуемого вещества потоком УФ-, синего или солнечного света и контроле текущей аналитической концентрации субстрата - гидрохинон-бензохинон (HQ-BQ) электрохимическим методом. Методика позволила получать изотермы фотокаталитического разложения субстрата в координатах «концентрация – время облучения» и проводить количественный анализ этих данных, характеризовать каталитическую активность материалов по скорости разложения субстрата после экспонирования в потоке излучения определённого спектрального состава. С целью аттестации фотокаталитической активности выяснения относительной роли кислотно-основных свойств протон-содержащих производных TiO_2 выполнено исследование фотокаталитической активности по отношению к субстрату – раствору гидрохинон-бензохинон, группы неорганических материалов, представляющих собой композиты производные оксида титана. Установленные кинетические характеристики начальной стадии фотокаталитического окисления субстрата под действием ультрафиолетового излучения ртутной лампы ряд позволили установить ряды относительной фотокаталитической активности оксидов, выявить взаимосвязь кислотно-основных и фотокаталитических свойств объектов сравнения. Показано, что нижняя граница фотокаталитической активности материалов связана с свойствами растворителя – воды, а верхняя является функцией соотношения протонных групп оксигидроксидов – фотокатализаторов и может быть оценена по величине константы кислотно-основной диссоциации химически связанных молекул воды.

Оксид титана широко используется в качестве материала специальной керамики, пигмента, мембран, сорбентов, люминофоров, катализаторов, в том числе и материалов для прямого разложения воды под действием света, фотокаталитического окисления органических веществ [1]. Недостатком оксида титана как фотокатализатора считается относительно высокая скорость рекомбинации электрон-дырочных пар и как следствие низкий квантовый выход фотоокисления [2]. Улучшение фотокаталитических свойств оксидов TiO_2 и композитов на его основе представляется важной материаловедческой задачей гетерогенного катализа в связи с экономической привлекательностью этого материала, технологической простотой его получения. Активность фотокатализаторов из TiO_2 зависит от внутренних объемных и поверхностных свойств оксида, а также природы фотокаталитической реакции [2-3]. Предпринимаются попытки улучшения этих характеристик за счёт управления фазовым составом оксида титана – «анатаз - рутил», температурной обработки, допирования ионами переходных металлов и металлоидов, частицами металлов платиновой группы, модифицирования объёмных и поверхностных свойств оксида титана полупроводниковыми фазами других оксидных соединений, красителями, улучшающими спектральные свойства фотокатализатора [1-18]. В последние годы внимание исследователей направлено на поиск более эффективных методов синтеза диоксида титана в виде наноразмерных протяженных (квазиодномерных) объектов – проволок, вискерсов, трубок. Считается, что форма, текстура и электронное строение подобных квазиодномерных объектов может придавать им уникальные каталитические свойства [16-23].

Свойства фотокатализаторов на основе оксида титана чрезвычайно многообразны, причем в литературе нет сведений о том, в каких пределах может изменяться фотокаталитическая активность оксидов титана в зависимости от его химического состава. Как отмечают авторы [1,23] выяснение функциональной роли кислотно-основных групп в изменении фотокаталитической активности оксидов титана представляет собой одну из центральных задач установления механизма фотокатализа. Настоящая работа является попыткой найти подход к решению этой задачи путём сравнения в сопоставимых условиях фотокаталитической активности представительной группы оксидов титана и материалов на их основе, различающихся своими кислотно-основными свойствами. Сюда включены порошки оксида титана (анатаз, рутил), кристаллическая метатитановая кислота (H_2TiO_3) и её частично замещённые соли [24,25], нанокompозиты оксидов титана, приготовленных в виде ультрадисперсных частиц, закреплённых на инертном носителе – саже ($\text{TiO}_2||\text{nC}$), и квазидвухмерных структур - вискерсов [17]. В случае $\text{TiO}_2||\text{nC}$ стабилизацию нанодисперсных агрегированных частиц с размерами 10-30 нм достигали химическим осаждением оксигидратов TiO_2 (в отдельных случаях ZrO_2) на частицы ацетиленовой сажи [17]. Как следует из данных сканирующей туннельной и растровой электронной микроскопии, использованные в работе простые и допированные катионами Fe(II) , Cr(III) , V(IV)

оксиды титана имели форму наностержней, сросшихся в вискеры с шириной 1-4 мкм и длиной до 100 мкм [22].

Основной целью исследования являлось получение количественной экспериментальной оценки относительной активности титан-оксидных фотокатализаторов в зависимости от природы частиц, их формы и состава, кислотно-основных свойств в идентичных экспериментальных условиях. В качестве субстрата, моделировавшего фотокаталитическую активность оксидов был выбран водный раствор гидрохинона (HQ). Выбор этого соединения связан с тем, что HQ является промежуточным продуктом окисления одного из важнейших промышленных загрязнителей – хлорбензола. Тот факт, что продукт его окисления – бензохинон (BQ) связан с HQ обратимой реакцией первого порядка и оба типа молекул хорошо фиксируется электрохимическими методами, позволил: 1 - использовать метод вольтамперометрии для оценки кинетических параметров процесса фотоокисления субстрата различными фотокатализаторами; 2 - учесть в выбранной модельной каталитической системой возможность существования стационарных стадий при окислении субстрата HQ до конечных продуктов - оксида углерода и воды через промежуточные состояния [26 - 28].

Синтез TiO_2 в виде вискеров согласно [22] основан на взаимодействии этиленгликоля с гидратированным диоксидом титана при нагревании. В качестве образца сравнения использовали коммерческий диоксид титана (анатаз), термически обработанный при $430\text{ }^{\circ}C$. По этой же методике получали фотокатализаторы с частичным замещением титана на ионы V(IV), Cr(III), Fe(III). Кроме ультрадисперсных оксидов титана в форме наностержней были рассмотрены фотокаталитические свойства нанокмозитов, синтезированных химическим осаждением TiO_2 на поверхность углеродной сажи ($TiO_2||C$) по методу коллоидно-химического процесса контактной коагуляции [17], а также порошки метатитановой кислоты и её частично замещённых солей с размером зёрен 3-10 мкм [24,25]. Характеристики полученных материалов приведены в таблице.

Таблица 1.4.1..

Характеристики материалов, использованных при сравнительном исследовании УФ-фотокаталитической активности разложения пары «гидрохинон-хинон».

№	Символ вещества	Начальный химический состав	Фазовый состав продукта	Температура обработки, С	Описание
1	$TiO_2(EG)$ srost 450	TiO_2	Анатаз + аморфная фаза	450	Сростки вискеров 1-5 мкм; получены из раствора этиленгликоля титана

2	H_2TiO_3 170 С	H_2TiO_3	Моноклинная	170	Порошок 10-20 мкм, нагретый в воздушной среде
3	$\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2(\text{EG})$ 600	$\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	Анализ	600	Сростки вискероов 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
4	TiO_2 , anataz 450С	TiO_2	Анализ	450	Порошок 5-10 мкм, термообработка на воздухе
5	$\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2(\text{EG})$ 800	$\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	Анализ	800	Вискероы 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе.
6	$\text{TiO}_2\ \text{C}$ 450	$\text{TiO}_2+\text{C}(\text{сажа})$	Композит графит - аморфная фаза оксида	450	Порошок 3-6 мкм, термообработка на воздухе
7	Li_2TiO_3 protonited	$0,4(\text{Li}_2\text{TiO}_3)$ $+1,6(\text{H}_2\text{TiO}_3)$	Двухфазный образец, моноклинная структура	23	Порошок 10-20 мкм, термообработка на воздухе
8	$\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2(\text{EG})$ 450	$\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	Анализ	450	Вискероы 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
9	$\text{Ti}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2(\text{EG})$ 800	$\text{Ti}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2$	Анализ	800	Вискероы 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
10	$\text{Ti}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2(\text{EG})$	$\text{Ti}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2$	Анализ	450	Вискероы 1-5 мкм;

	450				получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
11	TiO ₂ (EG) 450	TiO ₂	Анализ	450	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
12	Ti _{0,95} Cr _{0,05} O ₂ (EG) 450	Ti _{0,95} Cr _{0,05} O ₂	Анализ	450	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
13	Ti _{0,8} V _{0,2} O ₂ (EG) 450	Ti _{0,8} V _{0,2} O ₂	Анализ	450	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
14	Li ₂ TiO ₃ protonited	0,4(Li ₂ TiO ₃)+ 1,6(H ₂ TiO ₃)	Двухфазный образец, моноклинная структура	170	Порошок 10-20 мкм, термообработка на воздухе
15	ZrO ₂ 3C	ZrO ₂ +C(сажа)	Композит графит - аморфная фаза оксида	450	Порошок 3-6 мкм, термообработка на воздухе
16	TiO ₂ (EG) black	TiO ₂ +TiC _{0.7} +C(сажа)	Трехфазный образец анатаз – карбид титана – сажа	450 (атмосфера аргона)	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
17	Ti _{0,8} V _{0,2} O ₂ (EG) 250	Ti _{0,8} V _{0,2} O ₂	Анализ	250	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного

					раствора, термообработка на воздухе
18	TiO ₂ (EG) 600	TiO ₂	Анараз + рутил	600	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
19	TiO ₂ (EG) 450	TiO ₂	Анараз	450	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
20	Ti(EG)2 510	TiO ₂	Анараз + рутил	510	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
21	Ti(EG)2 350	TiO ₂	Анараз	350	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
22	Ti(EG)2+800	TiO ₂	Анараз + рутил	800	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
23	Ti _{0,9} V _{0,1} O ₂ (EG) 600	Ti _{0,9} V _{0,1} O ₂	Анараз + рутил	600	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
24	H ₂ TiO ₃ 23	H ₂ TiO ₃	Моноклинная	23	Порошок 5-10 мкм,

					термообработка на воздухе
25	$Ti_{0,9}V_{0,1}O_2(EG)$ 600	$Ti_{0,8}V_{0,2}O_2$	Анатаз + рутил	600	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе
26	$TiO_2 3C$	$TiO_2+C(сажа)$	Композит графит - аморфная фаза оксида титана	23	Порошок 3-6 мкм, термообработка на воздухе
27	$Ti_{0,9}V_{0,1}O_2(EG)$ 450	$Ti_{0,9}V_{0,1}O_2$	Анатаз	450	Вискеры 1-5 мкм; получены из этиленгликолятного раствора, термообработка на воздухе.

Эффективность фотокатализаторов оценивали по скорости разложения субстрата - эталонного органического соединения (HQ+BQ). Система (HQ+BQ), возникающая при окислении молекул гидрохинона (HQ), проявляет электрохимическую активность в широком интервале pH, причём пара (HQ-BQ) в водных растворах даёт обратимую волну окисления/восстановления, высота которой в зависимости от условий регистрации сигнала пропорциональна концентрации индивидуальных компонентов HQ, BQ, или суммарной концентрации (HQ+BQ) в широком интервале их концентраций. Оба типа молекул являются относительно устойчивыми соединениями, окисление которых таким образом может характеризовать полноту разрушения их менее устойчивых химических аналогов [26 - 28].

Поскольку окисленная (BQ) и восстановленная (HQ) формы субстрата образуют обратимую редокс-пару, затрудняя наблюдение за другими продуктами окисления, нами был выбран вариант вольтамперометрического метода регистрации, при котором стеклоуглеродный индикаторный электрод регистрировал суммарное содержание гидрохинона и бензохинона (HQ+BQ) в растворе в зависимости от времени облучения. Исходный раствор HQ с концентрацией 0,01 моль/л готовили растворением новой навески гидрохинона в воде перед выполнением экспериментов. В кварцевом стакане объемом 50 мл смешивали аликвоты исходного раствора и фонового электролита так, чтобы образовалось 25 мл раствора HQ с концентрацией $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В качестве фонового электролита применяли 0,025 моль/л раствор сульфата натрия. Выполняли измерение начальной концентрации HQ в растворе, после чего при перемешивании магнитной мешалкой в раствор

вносили 25 мг фотокатализатора и выдерживали суспензию до установления адсорбционного равновесия. Предварительными экспериментами было установлено, что равновесие адсорбции пары (HQ+BQ) подчиняется закону распределения Лэнгмюра. При этом, параметры изотермы

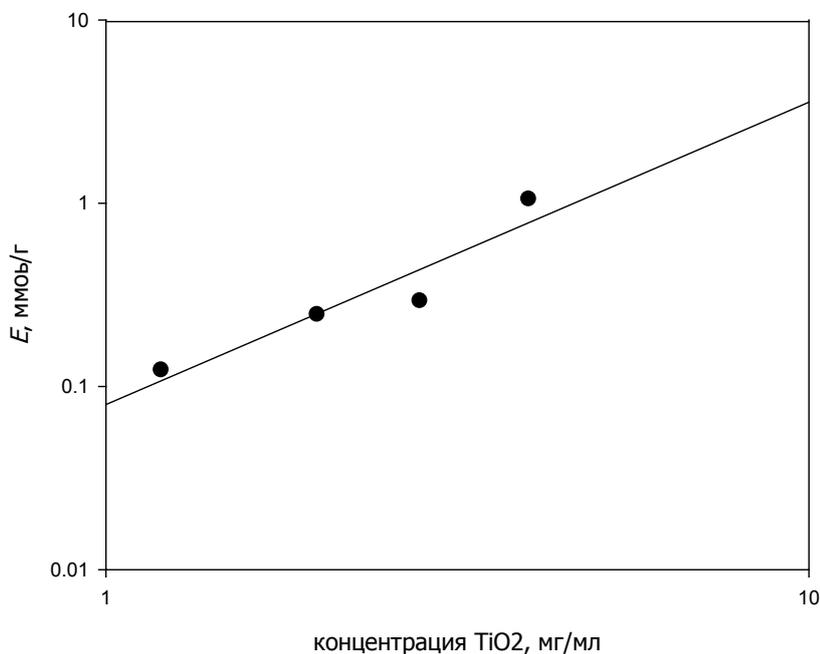


Рис.1.4.1. Зависимость сорбционной ёмкости (E) TiO_2 (анатаз) по отношению к субстрату от концентрации TiO_2 в водной суспензии, найденная из уравнения Лэнгмюра

$$(HQ + BQ)_s = a(HQ + BQ)_l / (1 + b(HQ + BQ)_l) ;$$

подстрочные индексы s, l относятся к твёрдой и жидкой фазам системы. Ёмкость $E = a/b$, ммоль/г,

$$\lg(E) = -1.098 + 1.650 \lg(\text{концентрация } TiO_2),$$

коэффициент корреляции 0.94. Температура системы 23 С, дневное освещение.

зависят от концентрации катализатора в системе. Так, между ёмкостью и концентрацией катализатора наблюдается логарифмически линейная зависимость, рис.1.4.1, что может быть следствием частичного фотокаталитического разложения сорбции субстрата на поверхности фотокатализатора. Полученные данные позволили выбирать соотношение массы сорбента, объема раствора, начальной концентрации субстрата, обеспечивавшие его сорбционное взаимодействие с катализатором в области выполнения закона Генри.

УФ-облучение суспензии с катализатором выполняли на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис.1.4.2. В экспериментах по сорбции и облучению субстрата, с помощью исходного раствора и фонового электролита готовили серию растворов одного объёма и

различной концентрации в которые вносили навески катализатора. Измерение начальной и текущей концентрации субстрата проводили на полярографе ПУ-1 (6) после прекращения облучения УФ-лампой. Сигнал с полярографа подавался на аналого-цифровой преобразователь ГрафИт-2 (7) с последующим выводом сигнала на персональный компьютер (8). Анодные вольтамперограммы растворов (НQ+ВQ) регистрировали в области потенциалов 0,0 - 1,0 В, катодные – от 1,0 до -0,5 В используя стеклоуглеродный цилиндрический электрод (3) с рабочей поверхностью 0,44 см² в качестве индикаторного [29-31]. Вспомогательным электродом (4) служила стеклоуглеродная пластина с площадью, более чем в 100 раз превосходящую площадь индикаторного электрода; электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод марки ЭВЛ – 1М3 (5). Более подробно методика вольтамперометрических измерений изложена в [30]. рН растворов устанавливали растворами NaOH и H₂SO₄ с использованием рН-метра Анион-4100. УФ облучение растворов субстрата проводили в кварцевых стаканах (2) лампой (1) БУФ-15 ($\lambda_{\text{max}}=253$ нм, электрическая мощность 15 Вт). Все рассмотренные в работе фотокатализаторы - это гидратированные оксидные фазы, содержащие в своём составе объёмные пи поверхностно расположенные протонные группы. Поскольку оксигидраты титана являются фазами переменного состава относительно протонных группировок [32], прямые сведения о протонной структуре и способах вхождения в решётку могут быть получены методом ЯМР на ядрах ¹H (протонный магнитный резонанс, ПМР). В данной работе ПМР-спектры для группы фотокатализаторов записывали при 123 К на спектрометре ЯМР широких линий с рабочей

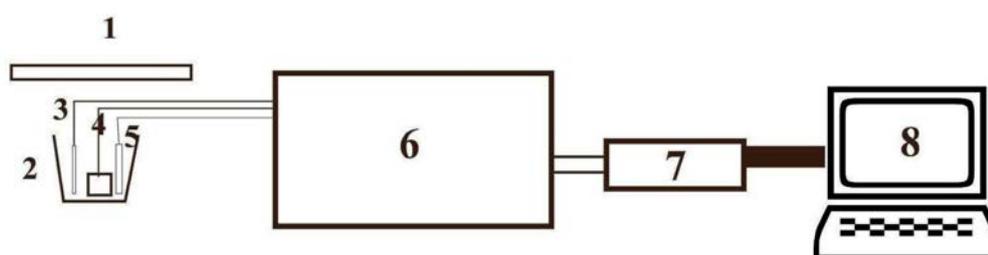


Рис.1.4.2. Схема установки для определения скорости УФ-фотокаталитического разложения субстрата – равновесной смеси гидрохинона и бензохинона (НQ+ВQ) в присутствии суспензии TiO₂.

1 – 15-Ваттная ртутная УФ-лампа (BUV-15) с длиной волны излучения $\lambda > 254$ nm; 2 – кварцевая ячейка; 3 – рабочий электрод; 4 – вспомогательный электрод; 5 – электрод сравнения на основе Ag/AgCl; 6 – полярограф PU-1; 7 – аналого-цифровой преобразователь Graphit-2, скорость развертки потенциала 0,010 - 0,030 В/с.; 8 – компьютер.

частотой 90 МГц для ядер ^1H по методике, принятой для исследования оксигидратов ванадия, циркония и титана в [32]. Записанные спектры в виде первой производной линии ПМР математически разлагали на три составляющие, характеризующие относительные мольные доли основных протонных групп анализируемого оксигидрата - OH^- , H_2O^0 , H_3O^+ :

$$p_1 = \text{OH}^- / (\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}^0 + \text{H}_3\text{O}^+),$$

$$p_2 = \text{H}_2\text{O}^0 / (\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}^0 + \text{H}_3\text{O}^+),$$

$$p_3 = \text{H}_3\text{O}^+ / (\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}^0 + \text{H}_3\text{O}^+).$$

Мы использовали полученные значения мольных концентраций протонных групп для вычисления концентрационной константы реакции твердофазной диссоциации молекул воды (K_p) для каждого представителя выбранной группы катализаторов

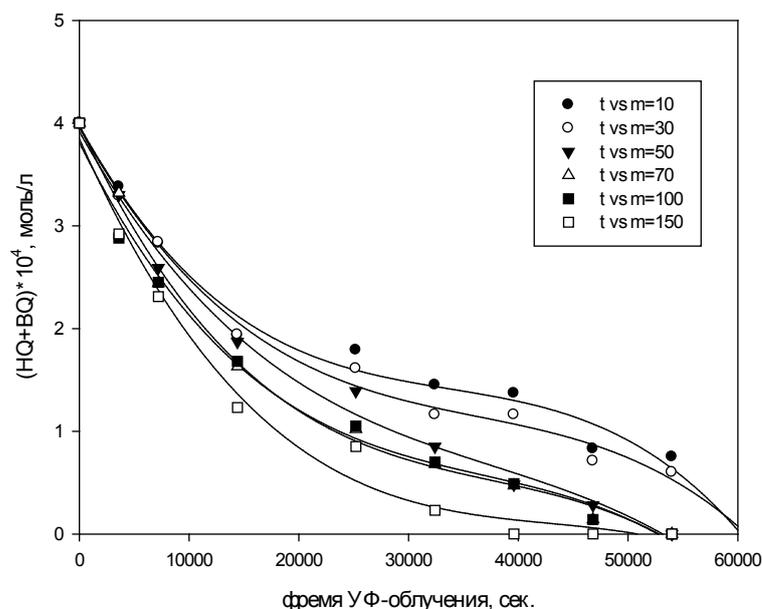
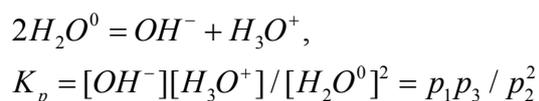


Рис.1.4.3. Изотермы изменения концентрации пары (HQ+BQ) в растворе над катализатором – TiO_2 (анатаз), полученные при различной массе катализатора в растворе (m). Объем раствора – 25 мл, температура – 23 С, дневное освещение.



которую далее рассматривали в качестве интегральной характеристики кислотно-основных свойств гидратированной твёрдой фазы оксидов титана [32].

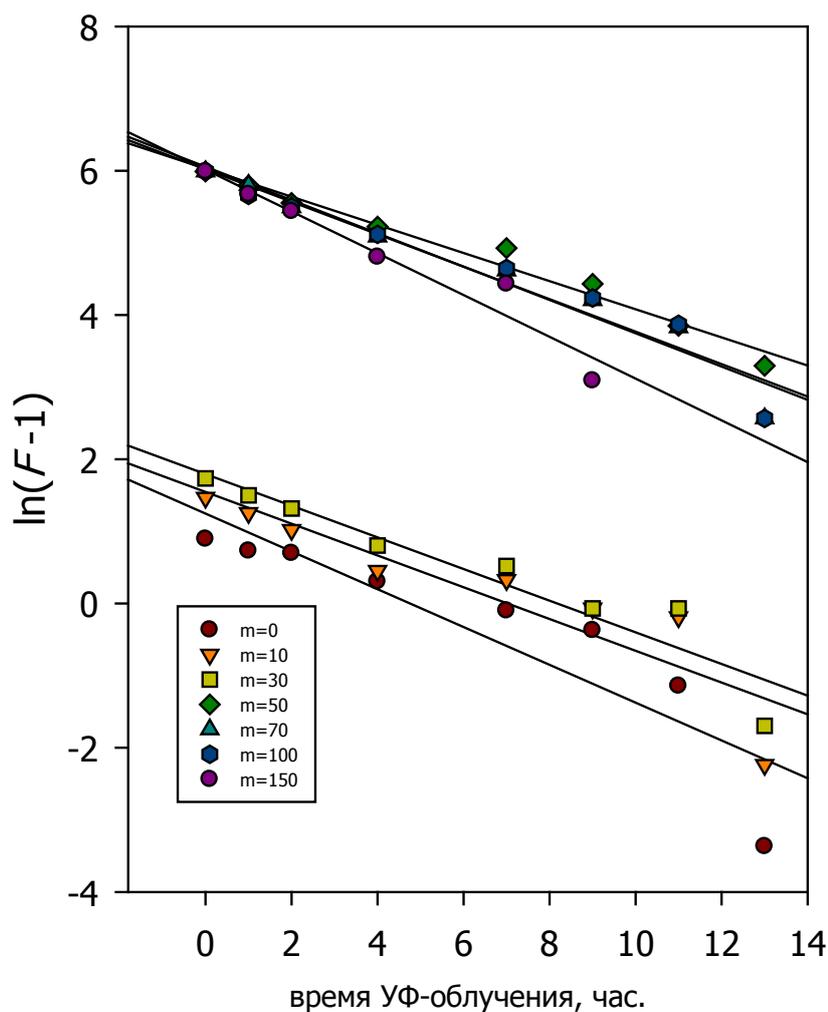
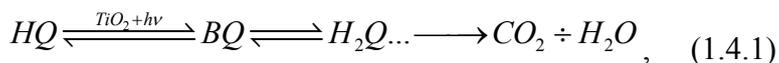


Рис.1.4.4. Изменение концентрации субстрата (НQ+ВQ) со временем при ФУ- фотоокислении на TiO_2 ; указаны координаты реакции первого порядка относительно концентрации субстрата; F - степень превращения субстрата по уравнению (3). Объем раствора - 25 мл, масса катализатора в экспериментах (m): 0-150 мг, 23 С.

Анализ кинетических кривых фотоокисления субстрата выполняли исходя из следующего. Известно, что окисление молекул НQ в присутствии ВQ (за счёт УФ-облучения) при уровне

концентраций $\sim 10^{-4}$ моль/л и более, ведёт обратимому образованию промежуточного продукта (I) – семихинона (тетрагидроксибифенила H_2Q) [25]



Принятые условия измерения суммарного содержания гидрохинона и продукта его окисления хинона ($HQ+BQ$) = S , позволяют представить начальный период реакций (1) фотокаталитического разложения пары «гидрохинон - хинон» в продукт H_2Q обратимой реакцией 1-го порядка превращения S в I [31]



Согласно уравнению формальной кинетики, реакция (1.4.2) может быть описана следующим уравнением

$$[S] = [S]_{\infty} + ([S]_0 - [S]_{\infty}) \exp(-(k^+ + k^-)t),$$

$$K = (k^+ / k^-),$$

$$\ln(F - 1) = \ln([S]_0 / [S]_{\infty} - 1) - (k^+ + k^-)t, \quad F = [S] / [S]_{\infty}$$

и

$$[S]_{\infty} = ([S]_0 + [I]_0) / (1 + K) \quad (1.4.3)$$

Это уравнение выполняется и в случае необратимого разложения субстрата, когда коэффициент скорости обратной реакции $k^- = 0$ [21]. В (1.4.3) $[S]_{\infty}$, $[S]_0$, $[I]_0$ соответственно равновесная и начальная концентрация субстрата S (суммы концентраций $HQ+BQ$) и начальная концентрация промежуточного вещества I ; согласно условиям измерений $[S]_0 = [HQ]$, $[I]_0 = 0$.

На рис.1.4.3. приведены типичные зависимости концентрации субстрата от времени УФ-облучения суспензии оксида TiO_2 анатазной модификации (коммерческий продукт «оксид титана (IV)»), полученные на экспериментальной установке. Представление этих зависимостей в координатах уравнения (1.4.3) показывает, что начальный этап фотоокисления субстрата описывается обратимой реакцией 1-го порядка, рис.1.4.4. Соотношение между массой катализатора и константой равновесия (K) реакции фотоокисления (1.4.2) в логарифмических координатах согласуется с известными представлениями об объёмном характере фотокаталитического процесса на оксиде титана [1,23], - угловой коэффициент зависимости близок к единице, рис.1.4.5. Значения коэффициентов скорости прямой и обратной реакций фотоокисления субстрата подтверждают принятую нами интерпретацию начального этапа фотокаталитического процесса по (1.4.2): коэффициент скорости прямой реакции зависит от свойств катализатора и линейно связан с его массой. Из рис.6 видно, что экстраполированное на

нулевую массу TiO_2 значение константы скорости прямой реакции фотоокисления субстрата значительно превышает величины коэффициентов скорости обратной реакции. Таким образом, скорость обратной реакции (1.4.2) от свойств катализатора не зависит. Наличие в реакции фотоокисления субстрата скорость определяющей стадии, связанной с составом раствора не

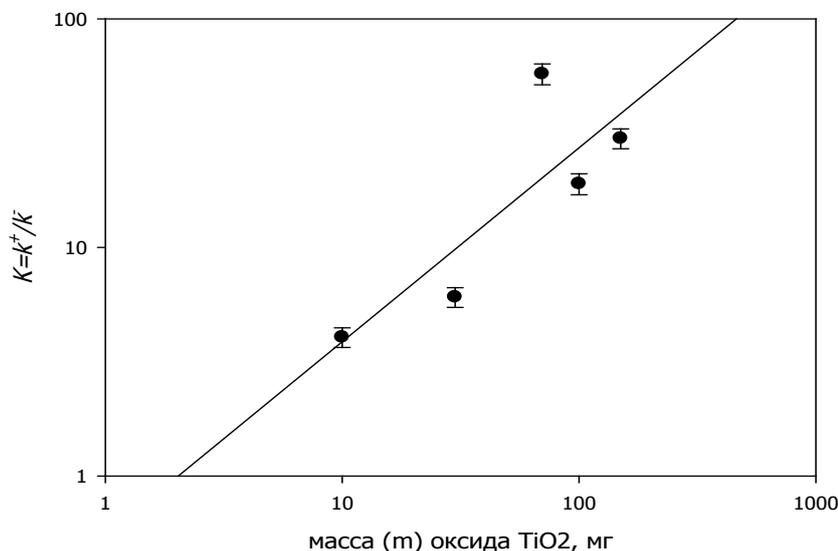


Рис.1.4.5. Изменение константы равновесия $K = k^+/k^-$ реакции УФ-фотоокисления субстрата по реакции (3) в зависимости от массы (m) катализатора – оксида титана (анатаз) при постоянном объеме раствора 25 мл. 23 С.

Уравнение регрессии:

$$\lg K = (-0,74 \pm 0,40) + (0,85 \pm 0,35) \lg(m),$$

$$r = 0,98$$

противоречит представлениям об участии растворенного в воде кислорода в окислительном фотокатализе на гидратированном оксиде титана [1, 20-24].

Варьирование кислотно-основных свойств фотокатализаторов достигали сочетанием химического допирования оксида титана и последующей термообработкой композита. Значимость термообработки в активности фотокатализаторов на основе фаз анатаза и рутила хорошо известна [24], поэтому использованный в работе метод позволил не только управлять относительным содержанием рутильной и анатазной фаз, но изменять такой показатель каталитической активностью, как коэффициент скорости фотоокисления субстрата. На рис.1.4.8 показана экспериментальная зависимость коэффициента скорости разложения субстрата от температуры термообработки оксидов титана. Хорошо видны различия в температурной зависимости образцов катализатора с разной морфологией. Данные о морфологии поверхности катализаторов, полученные с помощью туннельной электронной микроскопии, указывают на

незначительную разницу в их удельной площади поверхности, что обеспечивает линейную зависимость между константой равновесия стадии (1.4.2), коэффициентами скорости фотоокисления субстрата в этой стадии и массой катализатора, рис.1.4.5,1.4.6. В пользу этого вывода говорит и то, что уменьшение размеров наностержней оксида титана, приготовленного из

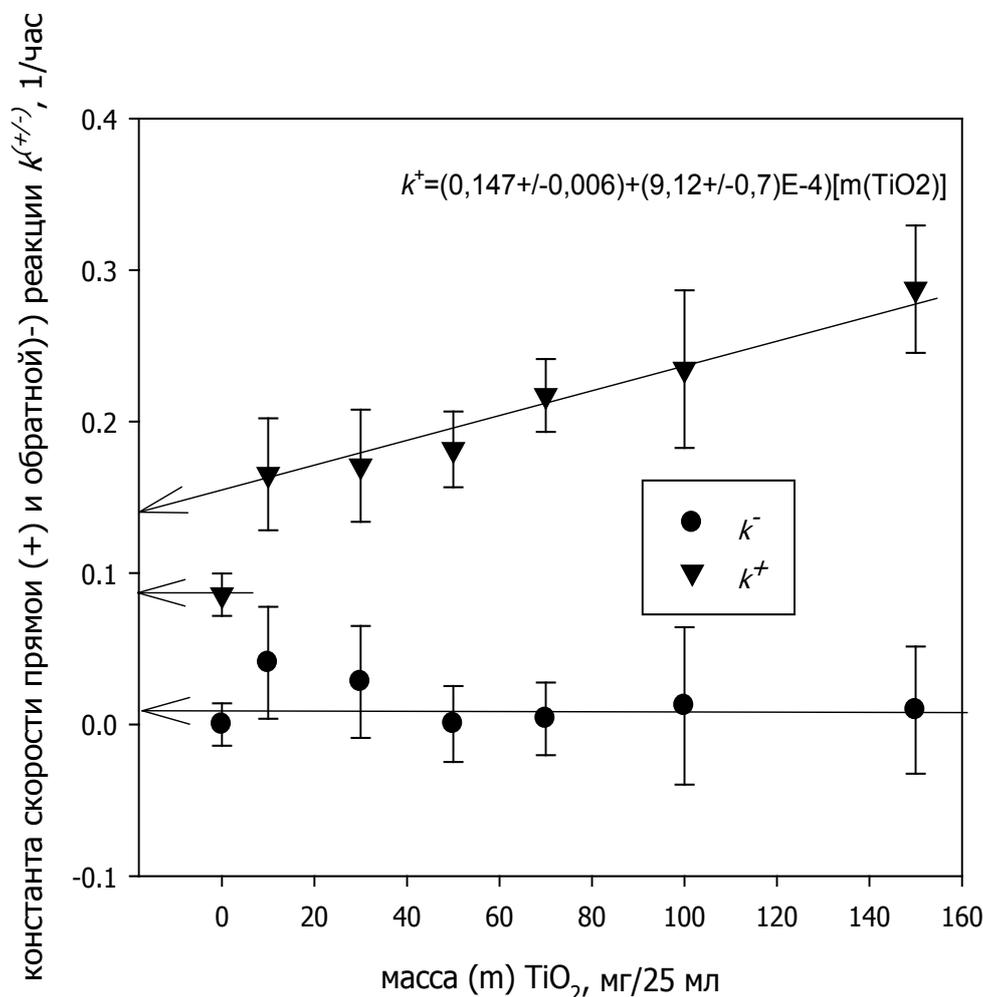


Рис.1.4.6. Изменение констант скорости прямой (k^+) и обратной (k^-) реакций УФ-фотоокисления субстрата в зависимости от массы (m) катализатора – оксида титана (анатаз) при постоянном объеме раствора 25 мл. 23 С.

одного и того же прекурсора [15, 21] не ведёт к сдвигу в низкотемпературную область максимума температурной зависимости превращения «анатаз - рутил», рис.1.4.7.

Совокупность данных, характеризующих для всей группы фотокатализаторов с различными кислотно-основными свойствами равновесную (K) и кинетическую (k^+) эффективность разложения субстрата по реакции (1.4.2) под действием УФ-излучения отражена на рис.1.4.8. Данные приведены в единицах фотокаталитической активности порошка анатаза, принятого за

стандарт фотокаталитической активности. Как следует из диаграммы рис.1.4.8, выбранные материалы представляет собой фотокатализаторы с монотонно изменяющейся активностью в пределах порядка величины для кинетической константы прямой реакции $k^+ / k^+(анатаз)$ и

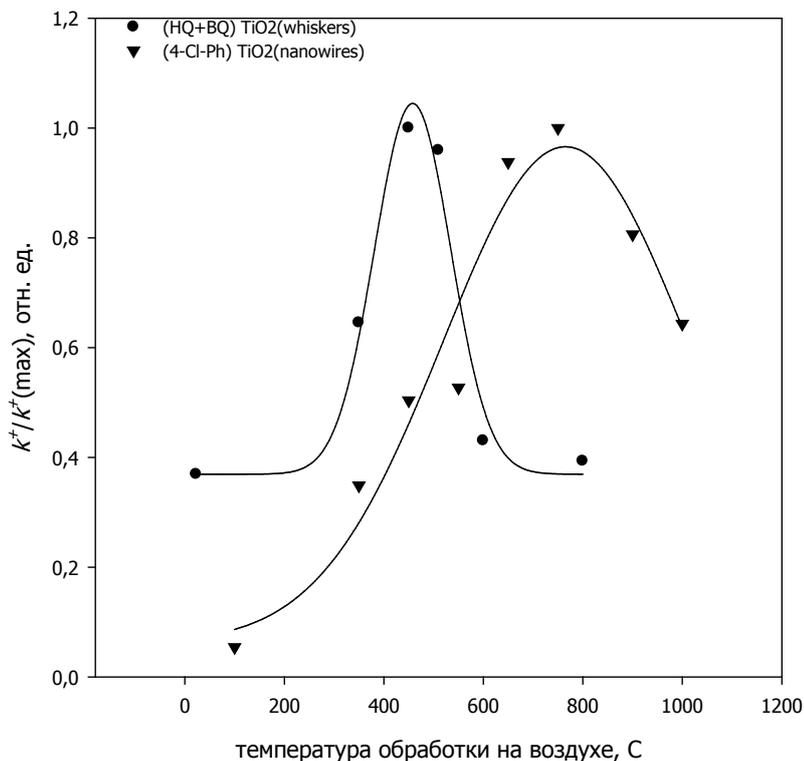


Рис.1.4.7. Влияние температуры термообработки и размера частиц оксида титана на скорость фотоокисления смеси гидрохинон – бензохинон (HQ+BQ) и хлорфенола (4-Cl-Ph, [21]).

семи порядков для константы равновесия $K / K(анатаз)$. Справа в ряду расположены наиболее активные фотокатализаторы, лидером которых является допированный катионами ванадия(IV) оксид титана, что согласуется с литературными данными [1, 23]. К группе наименее активных фотокатализаторов принадлежат оксиды титана - производные метатитановой кислоты H_2TiO_3 и титаната лития Li_2TiO_3 [25], обработанные при 170 С на воздухе, а также композит «TiO2(EG black)» (см. таблицу 1.4.1), представляющий собой метастабильный твёрдый раствор карбида

титана и свободного углерода в анатазе состава $\text{TiO}_2 + \text{TiC}_{0.7} + \text{C}$. Активность этой группы материалов мало отличается от активности «фона» - гомогенного водного раствора субстрата.

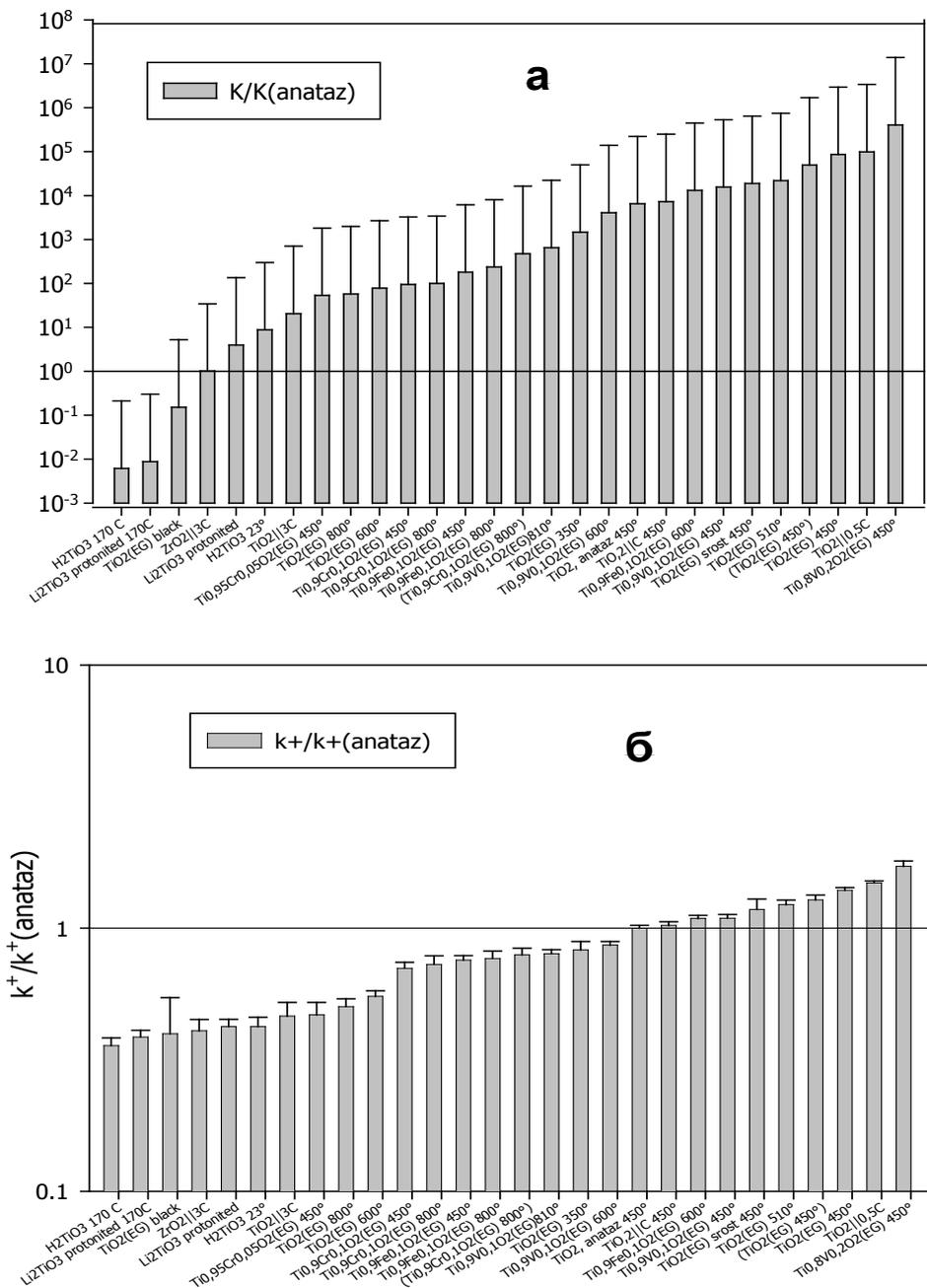


Рис.1.4.8. Ряды активности фотокатализаторов на основе TiO_2 , расположенные в порядке возрастания константы равновесия реакции разложения (а) и начальной скорости разложения субстрата (б) по уравнению (2). Все данные приведены в единицах соответствующих характеристик реактива TiO_2 (анатаза).

Сравнение числовых характеристик фотокаталитической активности окисления субстрата с результатами определения константы реакции твердофазной диссоциации молекул воды (K_p) методом ПМР подтверждают отсутствие индивидуальной фотокаталитической активности у производных метатитановой кислоты. Количественная зависимость константы диссоциации

связанной оксигидратом титана воды от общего числа молекул воды в оксигидрате $n(H_2O)$, выявленная нами по данным [32] показывает, что она с высокой точностью может быть аппроксимирована уравнением $K_p = (0,0150 \pm 0,0004) + (0,047 \pm 0,001) / n(H_2O)$, из которого следует, что с ростом $n(H_2O)$ в пределе до уровня, характерного для коллоидного водного раствора $n(H_2O) \rightarrow \infty$, константа диссоциации связанной воды достигает величины, характерной для льда $K_p(H_2O, 123K) = (0,0150 \pm 0,0004)$ отн. ед. [32]. Отсюда следует, что если между фотокаталитическими кислотно-основными свойствами оксигидратов титана имеется

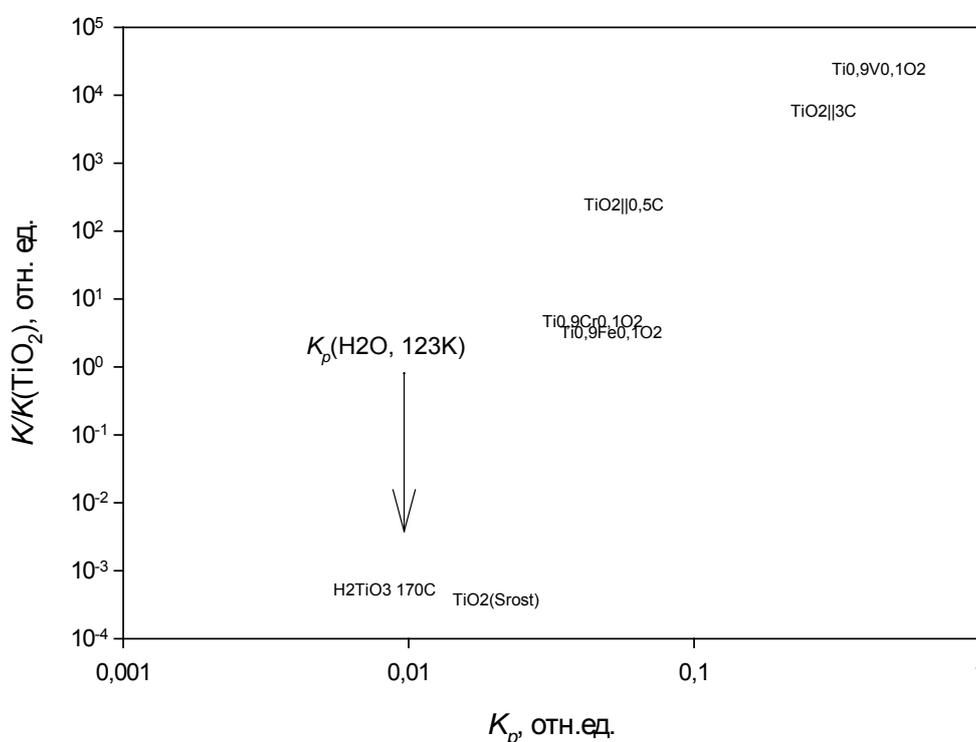


Рис.1.4.9. Корреляция между характеристиками фотокаталитической активности ($K/K(TiO_2)$) и кислотно-основных свойств (K_p) оксидов титана, вычисленные из данных ЯМР 1H .

количественная взаимосвязь, кислотно-основные свойства производных метатитановой кислоты будут близки но не менее величины $K_p(H_2O, 123K)$. Как видно из рис.1.4.9 (стрелка), найденные значения константы диссоциации связанной воды для всех проанализированных соединений не превышают величины $K_p(H_2O, 123K)$. Наиболее существенно то, что изменение констант равновесия реакции (1.4.2) фотоокисления субстрата в ряду исследованных оксидов титана

коррелирует с изменением концентрационных констант реакции твердофазной диссоциации молекул воды, рис.1.4.9. Этот факт, на наш взгляд может дать дополнительное направление поиска в ответе на вопрос о роли поверхностных $Ti-OH$ групп в фотокаталитическом процессе окисления субстрата: вероятно механизм адсорбционно-фотокаталитического окисления субстрата на поверхности оксида титана является не последовательностью изолированных химических стадий с участием групп $Ti-OH$, а представляет самосогласованный процесс в рамках кислотно-основной диссоциации химически связанных с оксидной матрицей молекул воды.

Установлено, что допирование квазиодномерного оксида цинка медью значительно повышает его фотокаталитическую активность в реакциях окисления гидрохинона (ГХ) в водной среде при облучении его как в ультрафиолетовом ($\lambda_{\text{макс}} = 253$ нм), так и в синем диапазонах спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 460$ нм) (рис.1.4.10, кривые 1, 2). При этом четкой зависимости повышения скорости окисления ГХ от количества допанта в матричной решетке оксида цинка, как в случаях использования фотокатализаторов $Zn_{1-x}M_xO$ ($M - Co, Mn, Ni, Fe$), не наблюдается. Обнаружена также заметная каталитическая активность твердых растворов $Zn_{1-x}Cu_xO$ в отсутствие освещения (кривые 3 и 3а на рис. 1.4.10.).

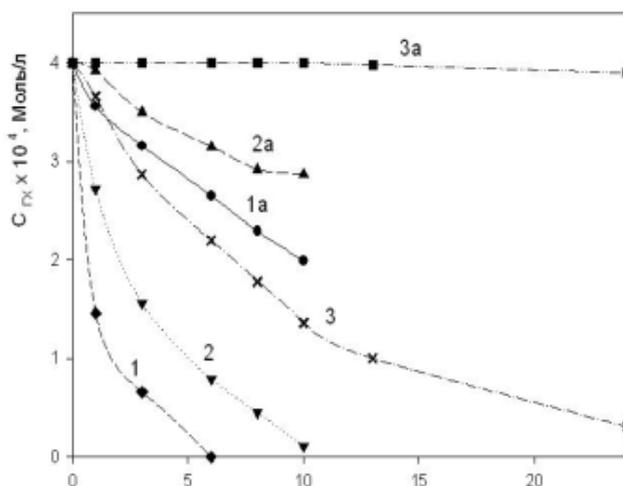


Рис.1.4.10. Кинетические зависимости окисления ГХ с использованием катализатора $Zn_{0.095}Cu_{0.005}O$ (1-3): 1- УФ облучение; 2- синий свет, 3- в темноте; а – без катализатора. Синтез катализаторов – В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, М.А. Мелкозерова.

Анализ фотокаталитической активности образцов $Zn_{1-x}V_xO$ в реакции окисления гидрохинона (ГХ) проводился при облучении его водных растворов в двух световых диапазонах: длина волны $\lambda_{\text{макс}} = 253$ нм соответствует ультрафиолетовому, $\lambda_{\text{макс}} = 460$ нм - видимому свету. Установлено, что допирование оксида цинка ванадием до 1 – 1.5ат % приводит к заметному повышению эффективности катализаторов (рис. 1.4.11 а). Максимальная активность состава $Zn_{0.99}V_{0.01}O$ связана нами с максимальным количеством кислородных дефектов V_o^+ образца согласно данным ЭПР. С последующим повышением концентрации ванадия в $Zn_{1-x}V_xO$ наблюдаемая тенденция к понижению активности катализатора соответствует уменьшению в образцах $Zn_{1-x}V_xO$ общего числа кислородных вакансий V_o^+ , которые при фотокаталитических процессах могут служить окислительными центрами сорбции. Непосредственное влияние однозарядных кислородных вакансий на фотокаталитические

свойства твердых растворов $Zn_{1-x}V_xO$ подтверждено эффектом темнового катализа, особенно заметного на составах $Zn_{0,99}V_{0,01}O$ и $Zn_{0,859}V_{0,015}O$ (рис. 1.4.11 б).

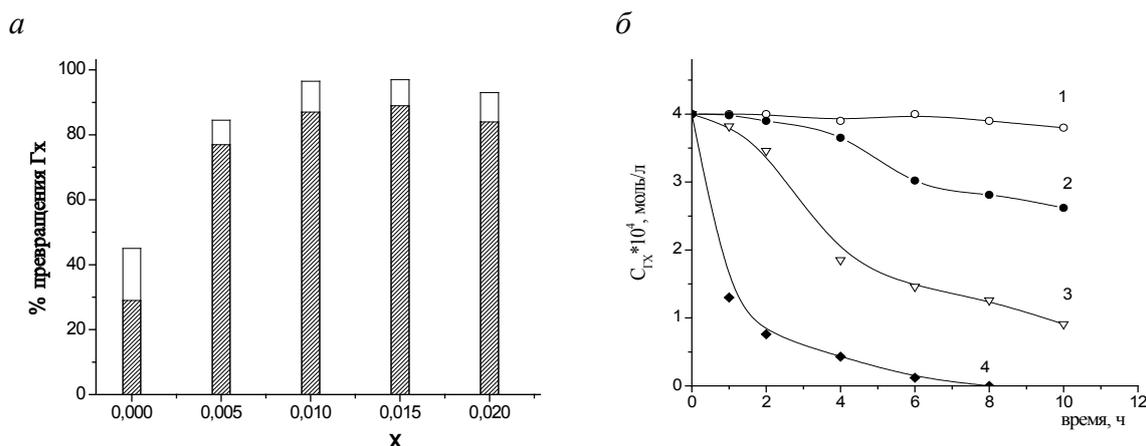


Рис.1.4.11. а – влияние концентрации V в катализаторе $Zn_{1-x}V_xO$ на скорость окисления ГХ: заштрихованная область – через 6 ч., незаштрихованная – через 10 часов работы при УФ свете; б – кинетические кривые окисления ГХ; (1) без катализатора; с катализатором $Zn_{0,99}V_{0,01}O$ – (2) – без освещения, (3) синий свет, (4) – УФ диапазон. Синтез катализаторов – В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, М.А. Мелкозера.

Непосредственное влияние однозарядных кислородных вакансий на фотокаталитические свойства твердых растворов $Zn_{1-x}V_xO$ подтверждено эффектом темнового катализа, особенно заметного на составах $Zn_{0,99}V_{0,01}O$ и $Zn_{0,859}V_{0,015}O$ (рис.1.4.11 б).

Таким образом, полученные с использованием прекурсорной технологии твёрдые растворы $Zn_{1-x}V_xO$ ($0 \leq x \leq 0,03$) с трубчатой морфологией агрегатов, как и их аналоги состава $Zn_{1-x}M_xO$ (M – Co, Mn, Ni, Fe), обладают высокой фотокаталитической активностью в реакции окисления гидрохинона в двух световых диапазонах.

Литература к разделу 1.4.

1. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Progress in Solid State Chemistry. 32, 1-2, (204) 33-177
2. U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. Surface science reports 48 (2003) P 53-229
3. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Chem. Rev. 9 (1995) 69.
4. Litter M.I., Navio J.A., J. Photochem. Photobiol. A 98 (1996) 171.
5. Hodak J., Quinteros C., Litter M.I., San Román E., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 5081.
6. Linsebigler A.L., Lu G., Yates Jr. J.T., Chem. Rev. 95 (1995) 735.
7. Mills A., Porter G.J., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 78 (1982) 3659.
8. Bockelmann D., Lindner M., Bahnemann D., in: E. Pelizzetti (Ed.), Fine Particles Science and Technology, NATO-ASI Series 3, High Technology, Vol. 12, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, p. 675.

9. Lindner M., Theurich J., Bahnemann D.W., *Wat. Sci. Technol.* 35, (1997) 79.
10. Kogo K., Yoneyama H., Tamura H., *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1705.
11. Litter M.I. *Appl. Catal. B* 23 (1999) 89.
12. Nosaka Y., Norimatsu K., Miyama H., *Chem. Phys. Lett.* 106 (1984), p.128.
13. Akihiko Kudoa, Ryo Niishiroa, Akihide Iwasea and Hideki Katoa. *Chemical Physics.* V 339, 1-3, P104-110
14. Crittenden J.C., Liu J., Hand D.W., Perram D.L. *Wat. Res.* 31 (1997), p.429.
15. Vaclav S., Bakardjieva S., Murafa N., Vecernikova E., Subrt J., Balek V. *Journal of Nanoparticle Research* (2007) 9. 455–470.
16. Siemon U., Bahnemanna D., Testa J. J., Rodr'iguez D., Litter M.I., Bruno N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) p.247–255.
17. Shveikin G.P., Denisova, T.A., Grigorov, I.G., Shtin, A.P. *Int. J. Nanotechnology*, 2005. Vol. 3, No. 1, p.232–239.
18. Rossi A., Tounebize A., Boule P. *J. Photocalatit. Photobiology. A:Chemistry*, 85 (1995) p.213-216.
19. Haimin Zhang, Xie Quan, Shuo Chen, Huimin Zhao, Yazhi Zhao. *Applied Surface Science*, 252 (24), p.8598-8604
20. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase./*Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 58, Issues 3-4, 28 June 2005, Pages 193-202 /Snejana Bakardjieva, Jan Šubrt, Václav Štengl, Maria Jesus Dianez and Maria Jesus Sayagues
21. Vaclav Stengl, Snejana Bakardjieva, Natalie Murafa, Eva Vecernikova, Jan Subrt and Vladimir Balek. Preparation and characterization of titania based nanowires/ *Journal of Nanoparticle Research* (2007) 9:455–470
22. Polyakov E.V., Buldakova L.Yu., Krasyl'nikov V.N., Yanchenko M.Yu., Shtyn A.P., Shveikin G.P. XVIII Mendeleev congress on general and applied chemistry, Moscow, 2007
23. A. Fujishima, X.Zhang, D. A. Tryk. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports.* V.63.(2008), P.515-582
24. Т.А. Денисова, Л.Г. Максимова, Е.В. Поляков, Н.А. Журавлев, С.А. Ковязина, О.Н. Леонидова Д.Ф. Хабибуллин, Э.И.Юрьева «Синтез и физико-химические свойства метатитановой кислоты» // *Ж. неорган. химии.* 2006. Т.51. №5. С. 757-766.
25. Денисова Т.А. Состояние протонсодержащих групп в сорбентах на основе оксигидратных, гетерополиметаллатных и цианоферратных фаз. Дисс. ... доктора хим. наук. Екатеринбург. ИХТТ УрО РАН. 2009, 320 с.
26. A. Sobczynski , È. Duczmal, A. Dobosz. Photocatalysis by Illuminated Titania: Oxidation of Hydroquinone and p-Benzoquinone. *Monatshefte fur Chemie.* 130, p. 377-384 (1999)

27. J. Heyrovsky, J. Kuta. *Zaklady Polarografie*. Checkoslovenske Aademie Ved. Praha, 1962
28. Mohamed Ksibi, Asma Zemzemia, Rachid Boukchina. Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159 (2003) 61–70
29. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. *Полярографический анализ*. ГХИ. М.: 1959, стр. 414.
30. G. S. Zakharova, L. Yu. Buldakova, V. L. Volkov, L. S. Molochnikov and E. G. Kovaleva. Electrochemical properties and state of paramagnetic centers in copper-modified complex vanadium and titanium oxides. *Russian Journal of Electrochemistry*, Volume 42, Number 1, p.61-67.
31. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. *Полярография в органической химии*. Л.: Химия, 1975, стр. 187.
32. Плетнев Р.Н., Золотухина Л.И., Губанов В.А. *ЯМР в соединения переменного состава*. М.: Наука, 1983, 168с.
33. V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, E. Vecernikova, J. Subrt, V. Balek. Preparation and characterization of titania based nanowires. *Journal of Nanoparticle Research* (2007) 9:455–470.
34. Красильников В.Н., Штин А.П., Гырдасова О.И., Поляков Е.В., Швейкин Г.П. // *Ж. неорганической химии*. 2008. т.53, №7, с.1146-1151.

1.5. Синтез и применение нанокompозитных трековых мембран (НКТМ) для фракционирования микроэлементов в речной воде

Нанокompозитные трековые мембраны (НКТМ). Поиск условий применения нанокompозитных трековых мембран для фракционирования микроэлементов в форме планктона (на примере речной воды Белоярского водохранилища), электрохимического выделения меди и цинка из кислых сульфатных растворов (на примере кислых рудничных вод г. Карабаша) привёл к установлению возможности применения мембран в качестве катодного материала для выделения ионов меди из кислой рудничной воды. В рамках международного проекта создана и опробована лабораторная схема нейтрализации кислой рудничной воды с выделением меди и цинка за счёт применения электрохимического процесса и нейтрализации силикатными сорбентами. Продолжена работа по созданию техники получения нанокompозитных трековых мембран на основе нитрида титана и мембранных ядерных фильтров; результаты работы отмечены корпорацией Роснано дипломом в числе 5 лучших молодёжных работ года по нанотехнологиям 2012г. Проведено экспериментальное обоснование возможности использования нанокompозитных трековых мембран с покрытием из нитрида титана в качестве подложек для электронно-микроскопического исследования порошкообразных веществ произвольного состава методами

сканирующей электронной микроскопии. Показано, что предложенный способ пробоподготовки не изменяет фракционного состава пробы.

Определение фракционного состава является важным элементом исследования форм существования микроэлементов в природной воде. Фракционирование позволяет получить первичную информацию о соотношении взвешенных, коллоидных и молекулярно - ионных фракций исследуемых элементов в растворе, тем самым оценить их миграционную способность. Среди методов фракционирования значительная роль принадлежит фильтрационным методам, которые дают возможность установить границы существования коллоидной и взвешенной фракций микроэлементов определенного размера в их неорганической и био-органической составляющих путем применения мембранных фильтрационных материалов [1-3].

Номенклатура мембранных материалов, способов их получения, а так же областей применения многообразна [4, 5, 6]. Одно из важных мест среди мембранных материалов с надмолекулярными размерами пор занимают полимерные трековые мембраны (ПТМ), обладающие такими преимуществами, как механическая и химическая стойкость, узкое распределение пор по размерам, значительный диапазон промышленно доступных размеров пор [7, 8]. С этими качествами ПТЭ связано их широкое применение в таких областях промышленности, как фармацевтика, медицина, микроэлектроника, их выбор в качестве модельных систем при исследовании фильтрационных явлений [4, 5, 6]. Потребительские свойства ПТЭ определяются химическим составом, молекулярной и макроскопической структурой полимеров на основе которой они получены [4-10], а совершенствование их свойств возможно как благодаря синтезу новых полимерных композиций - основы мембранных материалов, так и путем физико-химического модифицирования применяемых ПТЭ [10]. Один из эффективных способов улучшения фильтрационных свойств ПТЭ связан с придание мембранным каналам ассиметричной формы, что значительно снижает их гидродинамическое сопротивление при сохранении проницаемости и ресурса [5, 9, 11, 12]. Физико-химическое модификации полимерных мембран достигается, как правило, нанесением на рабочую поверхность ПТЭ химических покрытий за счет прививки сополимера, или окислительной обработки поверхности холодной плазмой. Недостатком получаемых таким способом композитных мембран является не достаточная равномерность проработки поверхности материала мембран из-за слабой адгезии, невозможность воздействия вглубь фильтрующего канала мембраны [10].

В связи с отмеченными ограничениями представляется актуальным поиск новых подходов в улучшении совокупности эксплуатационных свойств существующих трековых мембранных материалов. Одним из возможных направлений в этой области является создание композитных материалов за счет нанесения на поверхность ПТЭ неорганических химически- и механически стойких покрытий применение метода ионно-плазменного напыления. Технические трудности

реализации данного подхода, вызванные необходимостью поддержанием длительного контакта ПТЭ с холодной плазмой ниже температуры кристаллизации, компенсируются возможностями получения композитных мембран с асимметричным строением пор, прецизионного регулирования «эффективного» размера пор при росте материала покрытия в зоне выхода порового канала на поверхность. Широкий ассортимент физико-химических свойств доступных для нанесения ионно-плазменным методом неорганических материалов позволяет уже сейчас получать покрытия, которые в дополнение к требуемым химическим и механическим свойствам обеспечивали бы повышенную электро- и теплопроводность. Последнее обстоятельство позволило бы расширить круг возможностей композитных ПТЭ, добавить к функции фракционирования взвесей и коллоидов возможность непосредственного, без дополнительного нанесения проводящего слоя, анализировать фазовый, элементный и морфологический состав электрически – непроводящих фракций важнейших составляющих техногенных и природных водных систем – минералов и биоты [13].

Целью данной работы явилась попытка экспериментально оценить обсуждавшиеся выше потенциальные преимущества композитных трековых мембран, полученных с помощью техники ионно-плазменного напыления поверхностных слоев (окси)нитрида титана, в качестве инструмента фракционирования микроэлементов и радионуклидов в природной воде.

Экспериментальной основой получения композитных трековых мембран стала разработанная некоторыми из авторов установка для ионно-плазменного напыления методом электродугового синтеза покрытий на полимерные трековые мембраны [13]. В качестве экспериментального материала покрытия мы выбрали нитрид TiN благодаря одновременному сочетанию высокой механической прочности, электро- и теплопроводности этой фазы, простоте синтеза и широкой области гомогенности покрытий из этого соединения [14].

Синтез композитных мембран осуществлялся на установке ионно-плазменного напыления ННВ 6.6-И1 испарением титанового катода марки VT10 на ПТМ из полиэтилентерефталата производства ФЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) толщиной 20 мкм с диаметром пор 0,1 мкм, 1,0 мкм и 3,0 мкм. Мембраны предварительно очищали и размещали в рабочей камере на поворотном охлаждаемом устройстве. Осаждение ионов Ti производилось в среде N₂ при непрерывном контроле температуры подложки и давления рабочего газа в камере. Рабочую камеру с образцами трековых мембран вакуумировали до давления $(4-6) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., после чего в неё производился напуск Ag до давления $(1-4) \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., в среде которого дополнительным плазменным источником возбуждали низкотемпературную плазму. Ионами полученной Ag-плазмы при токе разряда плазмы 40 А в течение 30 минут производили активирование и очистку поверхности трековой мембраны, технологической оснастки и стенок камеры при постоянном охлаждении мембраны за счет циркуляции охлаждающей жидкости через внутреннюю полость цилиндра.

Затем ток разряда Ag плазмы снижали до 20А, напускали азот в рабочую камеру, доводя давление рабочего газа (Ar + N₂) до 5·10⁻³ мм рт. ст., зажигали дугу на расходуемом титановом катоде и при токе катода I_k=50 А и нулевом потенциале между подложкой и корпусом рабочей камеры U=0 В производили нанесение покрытия. Процесс напыления прерывали гашением дуги титанового катода и выключением источника низкотемпературной Ag плазмы. Перед выносом из зоны рабочей камеры облученные образцы охлаждали в вакууме при давлении N₂ = 5·10⁻³мм рт. ст. до комнатной температуры.

Для определения состава и морфологии покрытия были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), растровой электронной микроскопии (РЭМ), сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

(добавить п.п.: - об определении фильтрационных характеристик мембран; - об отбое проб воды и экспериментах по фракционированию; - о методике определения геометрических характеристик, химического состава взвеси и идентификации фитопланктона по результатам фильтрации). Оценка фильтрационных характеристик получаемых композитных мембран являлась одной из главных задач исследования. Важнейшей фильтрационной характеристикой мембран является средний размер (диаметр) пор, вычисляемый из данных по распределению пор по размерам. Из-за многообразия и сложности процессов, сопровождающих фильтрацию, под понятием диаметра пор подразумевается эффективный размер пор, который непосредственно определяет фильтрационный процесс. Самый очевидный и наглядный способ оценки диаметра пор основан на анализе изображений, полученных с помощью различных видов электронных микроскопий [14], [15]. Известны также способы характеристики пор трековых мембран методами бесконтактной ультразвуковой магнитной и фазовой спектроскопии [16], газовой проницаемости [17], проницаемости жидких растворов [18], порометрии водозамещения жидкость-жидкость[19].

В данной работе мы оценивали эффективный диаметр пор композитных трековых мембран по результатам сравнения данных анализа изображений полученных методами РЭМ и СЗМ с данными экспериментов по проницаемости дистиллированной воды через композитные мембраны [11, 12]. Преимущества такого подхода основаны на том, что характеристики мембран получали в условиях, при которых непосредственно осуществлялся процесс фильтрации.

Контроль состава поверхности синтезируемых образцов выполняли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [19, 20]. РФЭС- исследования осажденных пленок Ti(N,O) были проведены на электронном спектрометре VG ESCALAB МК II (Центр коллективного пользования УрО РАН “Электронная спектроскопия поверхности”). Вакуум в процессе РФЭС- анализа поддерживался на уровне 10⁻⁸ Па, в качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовали излучение Al K_α с энергией 1486,6 эВ. Шаг сканирования по энергии составлял 0,1 эВ, калибровку спектрометра осуществляли по линии Au4f7/2 (84 эВ),

зарядку образца оценивали по спектрам углерода C1s (284,5 эВ) от естественных углеводородных загрязнений на поверхности. Очистку поверхности от оксидов и углеводородов осуществляли ионным пучком аргона энергией $E=6$ кэВ и током $I=20$ мкА. Толщину пленок варьировали изменяя время осаждения Ti(N,O) в диапазоне от 0 (исходная мембрана) до 450 сек.

Исследование текстуры поверхности композитных трековых мембран проводили методами растровой электронной (РЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [21, 22, 23]. Использовали растровый электронный микроскоп TESLA BS-301. Съёмку образцов композитных электронов проводили в режиме вторичных электронов, при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Сканирующая зондовая микроскопия была реализована с помощью двух микроскопов СММ-2000, один из которых работал в режиме туннельной микроскопии (СТМ), а второй применялся в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ). Работа на туннельном микроскопе велась в режиме постоянного тока, величина которого была порядка $I_T=0,5$ нА. Сканирование образцов композитных мембран в методе АСМ осуществляли в контактном режиме с помощью кантиллеров марки MSCT-AUHW(NM). Получению информативных изображений поверхности композитных мембран методами РЭМ и СТМ способствовала металлическая проводимость нанесенных покрытий оксинитрида титана, поскольку эффективность данных методов прямо связана с электронной проводимостью анализируемых образцов [24]. Микроскопические исследования исходных ПТМ выполняли методом АСМ. Для оценки возможности проникновения ультрамикрочастиц нитрида титана из газовой фазы в глубину порового пространства материала ПТМ с помощью АСМ получали и анализировали изображения обратной (без покрытия) стороны композитных мембран.

Определение эффективного диаметра пор осуществляли по результатам анализа данных микроскопии и экспериментов по водной проницаемости композитных мембран. В последнем случае использовали стандартную фильтрационную ячейку, в которой ток жидкости создавали за счет перепада давлений. Фиксированные объемы предварительно очищенной на мембранных фильтрах свежееотобранной дистиллированной воды фильтровали через ПТМ а также композитные мембраны с покрытием из оксинитрида титана. В результате выполнения экспериментов был получен набор данных, включавших объем пропущенной воды (V) и время его фильтрации (t) через мембраны с разным размером пор (см. Табл.1.5.1). Эти результаты использовали для установления математической формы эмпирической зависимости между скоростью (W) фильтрации воды и размером пор мембранных материалов (D), позволившей вычислять эффективный размер пор синтезированных композитных трековых мембран с покрытием из оксинитрида титана.

Измерения прочности исходных а также композитных трековых мембран с разными диаметрами и временами напыления проводились на установке кинетического микроиндентирования ИМАШ

УрО РАН, включающей микротвердомер ПМТ – 3 с электромагнитным нагружением и датчиком перемещения индентора, блок управления (БУ) и персональный компьютер (ПК). Образец помещали над индентором с шариковым наконечником и нагружали усилием, создаваемым электромагнитом. Усилие нагружения P (г) и перемещение индентора δ (мкм) после преобразований в аналоговый сигнал подавались в аналогово-цифровой преобразователь ПК. По мере погружения на экране монитора отображалась диаграмма $\delta(P)$. Нагружение проводили до разрыва мембран. Величина и скорость нагружения задавались с помощью блока управления, в следующих пределах: длительность до 30 с, нагрузка до 300г. В этом диапазоне нагрузка на индентор возрастала линейно, графики полученных зависимостей на примере серии мембран с исходным диаметром пор 1 мкм и разными временами напыления покрытия представлены на рис.1.5.1М.

Для обработки и анализа изображений, полученных методами РЭМ и СЗМ использовали программное обеспечение *Scan master*, *Photoshop*. Расчеты, построение графиков и статистическую обработку результатов производили с помощью специализированных программных продуктов *Sigma Plot*, *Statistica*.

На рис.1.5.1 приведён типичный обзорный РФЭ – спектр образцов композитной мембраны, характеризующихся разными временами нанесения слоя нитрида титана. Исследование внутренних электронных уровней основных элементов системы: Ti, O, N и C на поверхности и в приповерхностных слоях, с помощью метода РФЭС, позволило сделать выводы о том, что пленка представляет собой оксинитрид титана, покрытый слоем диоксида титана на поверхности. Состав плёнки слабо меняется в зависимости от времени осаждения. После 450 секунд осаждения Ti(N,O)-плёнки мембранная структура полимерной пленки практически не изменяется и сохраняется плотность трековых отверстий в плёнке, рис.1.5.2. Совмещение методов РЭМ и СЗМ дает не только фотоизображение исследуемого объекта, но трехмерную структуру поверхности образцов, профиль и шероховатость отдельных фрагментов поверхности.

При анализе изображений композитных трековых мембран с покрытием из оксинитрида титана, полученных на туннельном и атомно-силовом микроскопах, исследовали следующие характеристики: среднеквадратическая шероховатость сечения (R_q) участков поверхности не включающих пор, профиль сечения пор различных диаметров. Среднеквадратическая шероховатость рассчитывали по формуле (1), где $\overline{(y - \bar{y})^2}$ -отклонение точек профиля (y) от средней линии профиля (\bar{y})

$$R_q = \sqrt{\overline{(y - \bar{y})^2}} \quad (1.5.1)$$

Измеряя среднеквадратическую шероховатости сечения для композитных мембран, полученных в разных условиях установили, что при использовании стандартного поля сканирования (5,7x5,7) мкм, среднеквадратичная шероховатость составляет $R_q = (6,6 \pm 1,9)$ нм. Эта величина не изменяется в пределах погрешности при вариации условий синтеза, что подтвердило данные РФЭС исследований о равномерном распределении оксинитридной пленки по поверхности композитных мембран. Обработка изображений поверхности пленок TiON, полученных методом СЗМ (рис.1.5.2б) при разных увеличениях показала сложное строение нитридного покрытия, при котором материнские частицы нитридной фазы формируя агрегаты образуют иерархичную структуру размеров. При большом увеличении покрытие представляет собой равномерно упакованные частицы, средние размеры которых близки к 30 нм (условно первичные частицы). Сканирование образцов при больших полях сканирования (меньшем увеличении) позволило выделить два уровня дочерних агрегатов первичных частиц с размерами 100 нм и 300 нм (см. рис.1.5.3).

Далее с помощью программы обработки изображений микроскопа *Scan master* был восстановлен профиль сечений пор модифицированных мембран (рис.1.5.2в). Согласно этим исследованиям, а также тому факту, что сравнительный анализ АСМ изображений поверхности и структуры пор не выявил отличий между исходными ПТМ и обратной (без покрытия оксинитрида титана) стороной композитных мембран, был сделан вывод о том, что первоначально цилиндрические поры после нанесения покрытия приобрели ассиметричное строение. Поскольку высота воссоздаваемого профиля была ограничена глубиной проникания зонда, то прямого ответа, на вопрос об изменении диаметра пор НКМ получить не удалось. Однако, можно предположить, что в глубине пор эффективный диаметр изменяется сильнее чем это видно снаружи.

Эта гипотеза была подтверждена результатами экспериментов по водной проницаемости синтезированных мембран (Табл.1.5.1, V- объем отфильтрованной жидкости, t- время фильтрации). При анализе полученных результатов был использован теоретический аппарат мембранной фильтрации [6, 25].

Зная площадь поверхности мембран сквозь которые осуществлялось фильтрование $S = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ по формуле (1.6.2) был рассчитан модуль скорости фильтрации W , (см. Табл.1.6.1.)

$$W = \frac{Q}{S} \quad (1.5.2)$$

где Q – объемный расход жидкости через мембрану (3),

$$Q = \frac{V}{t} \quad (1.5.3)$$

Далее проверяли статистическую гипотезу о выполнении уравнения фильтрации Дарси (1.5.3), устанавливающим линейную зависимости между вектором скорости фильтрации и вектором

градиента фильтрационного давления, где k - коэффициент проницаемости, μ - динамический коэффициент вязкости, P^* -приведенное давление.

$$\vec{w} = -\frac{k}{\mu} \text{grad}P^*$$

Для этого рассчитывали критические значения числа Рейнольдса – Re определяющие верхнюю границу применимости уравнения (3) для одномерных идеальных фильтрационных систем [25], к которым, благодаря их структуре, можно отнести ядерные трековые мембраны

$$Re_{кр} = \frac{W \cdot D_{эф}}{(0,75m + 0,23)v}, \quad (1.5.4)$$

где m - величина пористости мембраны, (согласно паспортным данным $m=10\%$), а v - кинематическая вязкость фильтруемой жидкости. Из сравнения полученных результатов (Табл.1.5.1.) с данными [25], согласно которым критическая область значений Рейнольдса начинается $Re_{кр} \approx 7$, видно что экспериментальные значения числа Рейнольдса меньше критических значений, ограничивающих область использования уравнения (1.5.3). Это позволяет заключить, что полученные экспериментальные данные находятся в пределах диапазона скоростей фильтрации, при которых применим закон фильтрации Дарси. Наблюдаемая экспериментально зависимость между скоростью фильтрации W и избыточным давлением на пористую среду P , при фильтрации воды через трековые мембраны с известным размером пор, в пределах погрешности измерений согласуется с ур-ем (1.5.3), Рис.1.5.4. Это позволило нам использовать установленные эмпирические зависимости между скоростью фильтрации и размером пор, для оценки диаметра пор синтезированных композитных мембран (фильтрующей среды) из корреляционного уравнения согласно уравнению (3) [25]. Процедура оценивания размеров пор композитных мембран состояла в вычислении величины D для экспериментально установленной линейной скорости фильтрации W по регрессионному уравнению, параметры которого были установлены методом наименьших квадратов, при доверительной вероятности 90%, для серии трековых мембран с известным размером пор, Рис.1.5.5. Найденные параметры регрессионного уравнения $\lg D = a + b \lg W$ следующие: коэффициент корреляции 0,987; погрешность линеаризации $0,11 \pm 0,02$; $a = (6,46 \pm 0,60)$; $b = (1,48 \pm 0,09)$, доверительная вероятность 90%. Используя эту же процедуру находили значения эффективного диаметра пор модифицированных трековых мембран с покрытием оксинитрида титана, в зависимости от времени напыления покрытия. Статистические характеристики размеров пор модифицированных трековых мембран, вычисленные этим методом приведены в Табл. 1.5.2.

Метод плазмохимического осаждения оксинитрида титана на поверхность трековых мембран позволяет варьировать толщину покрытия изменяя длительность осаждения. Оценку степени

зарастания пор трековых мембран частицами оксинитрида титана в зависимости от этого параметра проводили устанавливая эмпирическую зависимость диаметра D пор модифицируемых мембран от времени осаждения. Величину диаметра определяли методом водной проницаемости по описанной выше процедуре. На Рис.1.5.6 представлена типичная зависимость диаметра пор от времени осаждения оксинитрида титана для образцов мембран с исходным диаметром пор 1 мкм. Подобные кривые получали для трех параллельных синтезов в идентичных условиях. Это позволило установить, что, методом плазмохимического осаждения возможно получать композиционные фильтрующие материалы на основе трековых мембран и покрытия из оксинитрида титана с размером пор в диапазоне от 10 нм и выше при воспроизводимости размеров пор не хуже 15 %. Процесс формирования покрытий завершается за время порядка 100 - 150 с, что не приводит к необратимым термическим воздействиям на материал подложки из-за использованного интенсивного отвода тепла от стенки реактора с напыляемым материалом. Это позволяет организовать синтез композиционных фильтрующих материалов в непрерывном режиме напыления. Возможность снижения размеров пор композиционных фильтрующих материалов менее 10 нм ограничивается трудностями не технического, а метрологического характера, вызванными возрастающей с уменьшением скорости фильтрации погрешностью определения эффективных размеров пор. Определение физико-механических свойств получаемых данным методом композиционных фильтрующих материалов и их химической стойкости является целью дальнейших исследований авторов.

В качестве примера применения модифицированных мембран можно привести использование композитных мембран в аналитических работах по определению фракционного состава водных растворов [12, 26, 27]. В этих работах КТМ, позволили осуществить не только выделение взвешенных фракций но и их последующую визуализацию, методами электронной микроскопии. В частности, в исследованиях по определению форм состояния техногенных радионуклидов U, Sr, Th в пробах воды р. Теча (Челябинская область), значительная часть отфильтрованных из проб речной воды взвесей имело органическое происхождение, и их изучение с помощью электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, было бы невозможно из-за разрушающего воздействия электронного пучка. Обычно в таких случаях, для микроскопических исследований, на непроводящий образец наносится тонкий слой металла (Au). На рисунке приведены примеры визуализации взвесей, отделенных на модифицированном мембранном материале в результате фильтрации проб воды р. Теча. Данные микроскопии позволяют произвести классификацию отфильтрованных фракций (Рис.1.5.7) и провести последующий их локальный энергодисперсионный анализ (EDX) (Рис.1.6.8). Из результатов можно сделать вывод, что к неорганическим фракциям коллоидов с размерами более 50 нм относятся сложные

алюмосиликаты и гидроксид железа. Вероятно, эти минералы и являются сорбентами – причиной образования значительной части (до 20%) коллоидного состояния Sr, U, Th в речной воде [1].

В результате исследований была разработана оригинальная методика изготовления композитных трековых мембран с электропроводящим покрытием из оксинитрида титана. Методами РФЭС, РЭМ и СЗМ было показано, что наносимое покрытие имеет состав оксинитрида титана, равномерно распределено по поверхности исходной подложки трековой мембраны и сложено из агрегированных частиц размером 30 нм, 100 нм и 300 нм. За счет осаждения пленки оксинитрида композитная трековая мембрана приобретает асимметричное строение.

Метод водной проницаемости, использованный при определении размеров пор получаемых композитных мембран показал возможность воспроизводимого контроля процесса изменения эффективного диаметра пор.

В качестве примера применения, полученных композитных мембран, рассмотрены эксперименты по определению фракционного состава водных растворов, в которых КТМ позволили не только отделить содержащиеся в пробах фракции но и произвести их не разрушающее исследование методами РЭМ и EDX.

Полученные результаты вселяют уверенность в дальнейшем развитии направления по получению композитных трековых мембран с покрытием, нанесённым методом ионно-плазменного напыления.

Литература к разделу 1.5.

1. И.Е. Старик Основы радиохимии. 2. Ленинград : Наука, 1969. стр. 647.
2. Size and phase fractionation of water components by membrane filtration. R. Wennrich, J. Mattusch, P. Morgenstern, T.G. Dzherayan, V.M. Shkinev, B.Y. Spivakov. 1997, s.l. : Springer-Verlag, 1997, Fresenius J Anal Chem , pp. 161–166.
3. Трапезников А.В., Чеботина М.Я., Трапезникова В.Н., Гусева В.П., Николин О.А. Влияние АЭС на радиоэкологическое состояние водоема-охладителя. Екатеринбург: АкадемНаука, 2008, - 400с.
4. Т. Брок // Мембранная фильтрация, Москва, "МИР" 1987. 145 с.
5. М.Т. Брык, Е.А. Цапюк// Ультрафильтрация, Киев "Наукова думка" 1989, 34 с.
6. М. Мулдер // Введение в мембранную технологию, Москва "Мир" 1999, 109 с.
7. С.Н. Акименко, Т.И. Мамонова, О.Л. Орелович, Я. Маекава, М. Йошида, П.Ю. Апель // СВОЙСТВА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕННАФТАЛАТА. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2002, № 15, с.21-28.
8. Yasuyuki Suzuki, Tetsuya Yamaki, Hiroshi Koshikawa, Masaharu Asano, Kay-Obbe Voss, Reinhard Neumann, Masaru Yoshida // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 260 (2007) 693–695.

9. А.Н. Нечаев, П.Ю. Апель, А.Н. Черкасов, А.Е. Полоцкий, Н.В. Первов, Д.А. Трофимов, А.В. Сергеев, Б.В. Мchedlishvili//Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2003, № 4 (20), с. 18-22.
10. Г.С. Жданов, Н.К. Китаева, Е.А. Баннова, Л.В. Миняйло // Основные подходы к модифицированию трековых мембран из полиэтилентерефталата, 2004, Мембраны, №22, с 3-8
11. П.Ю. Апель, С.Н. Дмитриев // Оптимизация формы пор трековых мембран. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2004, № 3 (23), с. 32-37
12. Борисов С.В., Григоров И.Г., Поляков Е.В., Хлебников Н.А., Шепатковский О.П. // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах., материалы конференции, 19 апреля- 25 мая 2008, г. Туапсе, с.46-47
13. Борисов С.В., Григоров И.Г., Кузнецов М.В., Поляков Е.В., Хлебников Н.А., Швейкин Г.П., Щепатковский О.П. Способ изготовления фильтрующего элемента и поворотное приспособление для его изготовления. Патент на изобретение № 2361965С1, 20.07.2009 г., опубликовано Бюл.№20, 2009.
14. Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Гусев А.И., Губанов В.А., Курмаев Э.З. Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1984. – 291с.
15. V.F. Reutov, S.N. Dmitriev, A.S. Sokhatsky // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 201 (2003) 460–464
16. S.N. Dmitriev, L.I. Kravets, V.V. Sleptsov, V.M. Elinson // Polymer Degradation and Stability 90 (2005) 374-378
17. Y.K. Vijay, N.K. Acharya, S. Wate, D.K. Avasthi // International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 515 – 519
18. L. I. Kravets, A. B. Gil'man, A. I. Drachev // High Energy Chemistry, Vol. 39, No. 2, 2005, pp. 114–122. Translated from Khimiya Vysokikh Energii, Vol. 39, No. 2, 2005, pp. 143–152.
19. José Ignacio Calvo, Aldo Bottino, Gustavo Capannelli, Antonio Hernández // Journal of Membrane Science 239 (2004) 189–197
19. Д. Вудраф, Т. Делчар // Современные методы исследования поверхности, Москва, «Мир», 1989, 569 с.
20. S. Hüfner// Photoelectron Spectroscopy. New-York, Springer-Verlage, 1995, 511 p.
21. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э., // Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ, книга 1, пер. с англ.- Москва: "МИР", 1984, 176 С.
22. В.Л. Миронов// Основы сканирующей зондовой микроскопии, Москва, Техносфера, 2004,С

23.И.Г. Григоров, С.В. Борисов, Н.А. Хлебников, Е.В. Поляков, Ю.Г. Зайнулин, Г.П. Швейкин// Комплексное использование растровой электронной и зондовой микроскопии, Екатеринбург, Аналитика и контроль, 2007, т.11, №4, с.260-266

24.Поляков Е.В., Хлебников Н.А., Суриков В.Т., Трапезников В.А., Трапезникова В.Н., Григоров И.Г., Борисов С.В., Кузнецов М.В., Удачин В.Н. Формы состояния Sr(II), U(VI), РЗЭ(III), Th(IV) в пробах воды р. Теча по данным ионного обмена, ультрафильтрации и электронной микроскопии // Четвертая молодежная научно-практическая конференция " Ядерно- промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы". Тезисы докладов. 2007. С.77.

25.Басниев К.С., Дмитриев Н.Н., Каневская Р.Д., Максимов В.М. // Подземная гидромеханика НИЦ "РХД", 2005г., 217 С.

26.Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Surikov V.T., Trapeznikov A.V., Udachin V.N. // Prognosis of radionuclides behavior in natural water based upon determination physicochemical state of their stable chemical analog. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. г. Москва, 23-28 сентября 2007 г., с.321

27.Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Surikov V.T., Zhernakova Z.M., Volkov E.V. // Solubility of monazite in natural humic acid containing solutions and sorption behavior of the solute. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. г. Москва, 23-28 сентября 2007 г., с. 322

Табл.1.5.1

Данные эксперимента фильтрации дистиллированной воды

D _{вск} , mkm	0,1	0,4	1	2	3	0,1	0,1	1	1	1	1	3	3	3
t _{нан} , с	0	0	0	0	0	20	180	20	60	120	180	20	60	120
V, (мл)	20	20	20	20	20	10	10	20	20	20	20	20	20	20
t, с	1200	109	52	12	7	1500	1800	54	60	61	63	8	10	9
W, (м/с)	0,00016	0,00183	0,00384	0,01666	0,02857	5 *10 ⁻⁵	2 *10 ⁻⁵	0,00370	0,00333	0,00333	0,00317	0,02	0,025	0,0222
Re	5,8*10 ⁻⁵	0,00259	0,01358	0,11770	0,30266	8 *10 ⁻⁶	2 *10 ⁻⁶	0,01012	0,00849	0,00849	0,00782	0,16793	0,24353	0,20014

Табл. 1.5.2.

Погрешности при вычислении эффективного диаметра композиционных мембран с покрытием оксинитрида титана

D _{вск} , mkm	0,1	0,1	1	1	1	1	3	3	3
t _{нан} , с	20	180	20	60	120	180	20	60	120
D, mkm	0,044	0,029	0,773	0,721	0,721	0,698	2,758	2,377	2,550
90 Conf -	0,023	0,014	0,601	0,561	0,561	0,542	1,907	1,681	1,784
90 Conf+	0,084	0,060	0,995	0,927	0,927	0,898	3,988	3,363	3,645
Δ D, mkm	0,061	0,046	0,393	0,366	0,366	0,355	2,080	1,682	1,860
ε	1,361	1,556	0,508	0,508	0,508	0,508	0,754	0,707	0,729

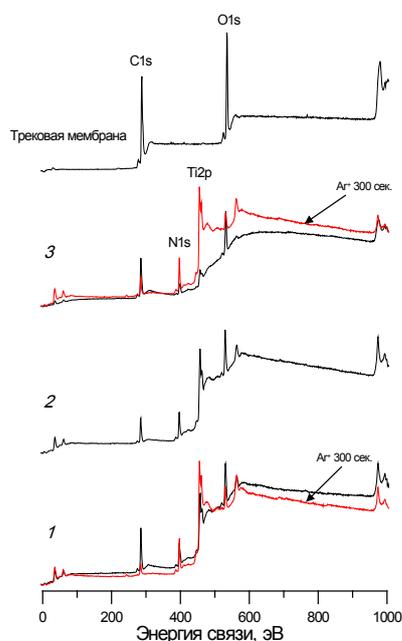


Рис.1.5.1. Обзорные РФЭ – спектры поверхности ПТМ и пленок оксинитрида титана на мембране при разных временах осаждения: 20 сек. (1), 120 сек. (2) и 450 сек. (3). Для образцов 1 и 3 показаны также спектры после ионного травления пучком аргона.

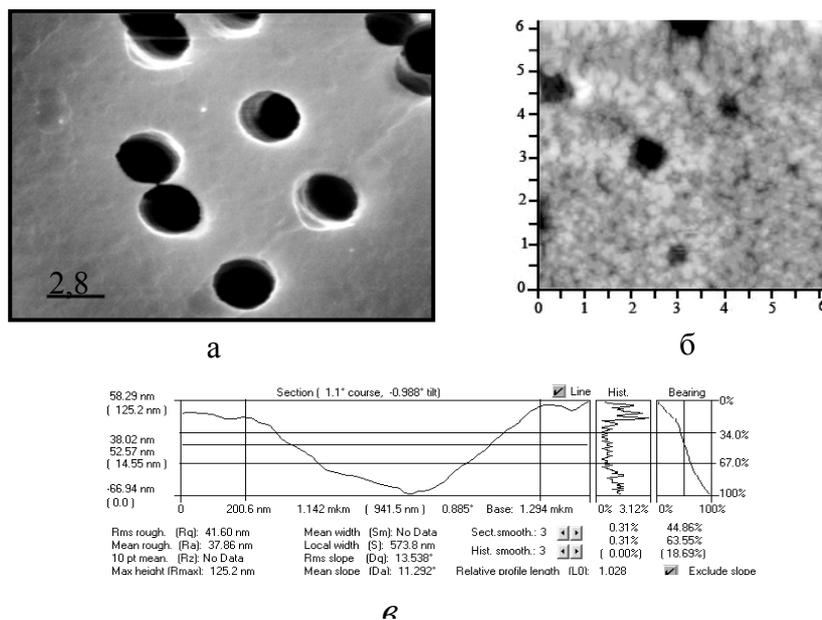


Рис.1.5.2. Типичные изображения композитных трековых мембран с покрытием оксинитрида титана: а)РЭМ (параметры мембраны: $D_{\text{исходный}} = 3\text{мкм}$, $t_{\text{напыления}} = 20\text{с}$); б) АСМ (параметры мембраны: $D_{\text{исходный}} = 1\text{мкм}$, $t_{\text{напыления}} = 120\text{с}$); в) АСМ, профиль сечения поры.

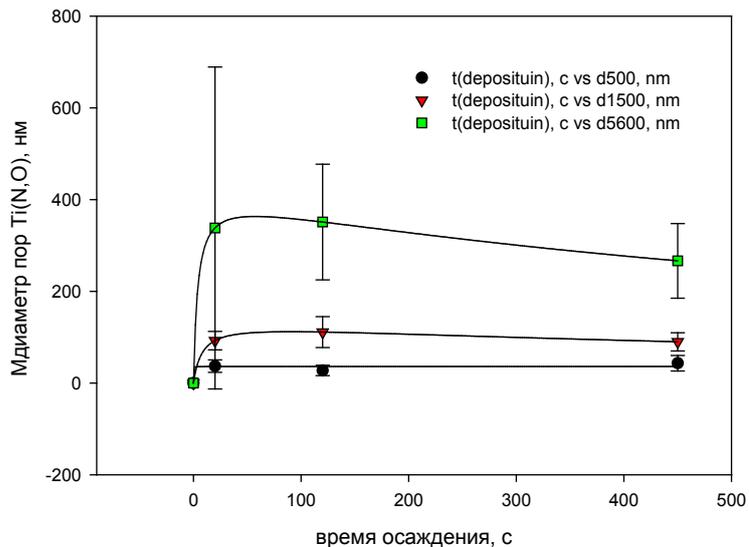


Рис.1.5.3. Динамика формирования частиц Ti(N,O) различного размера на поверхности ядерного фильтра 100 нм от времени осаждения. Символы «d500», «d1500», «d5600» - размер поля изображения, нм.

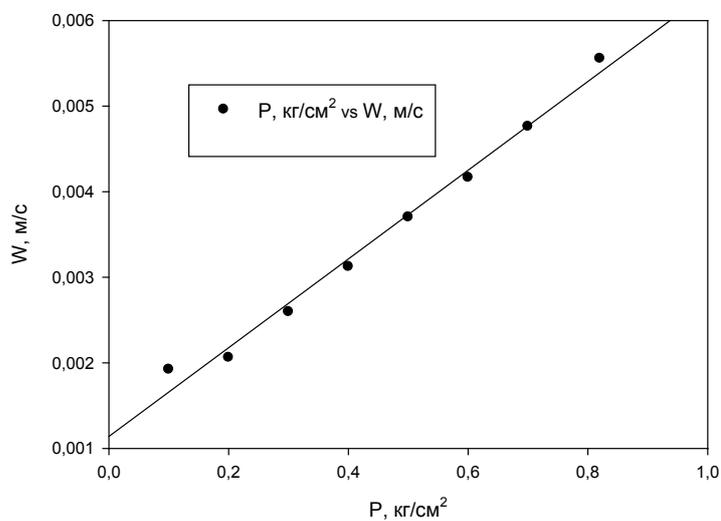


Рис.1.5.4. График зависимости скорости фильтрации от приложенного давления, для исходной мембраны с диаметром пор 1 мкм

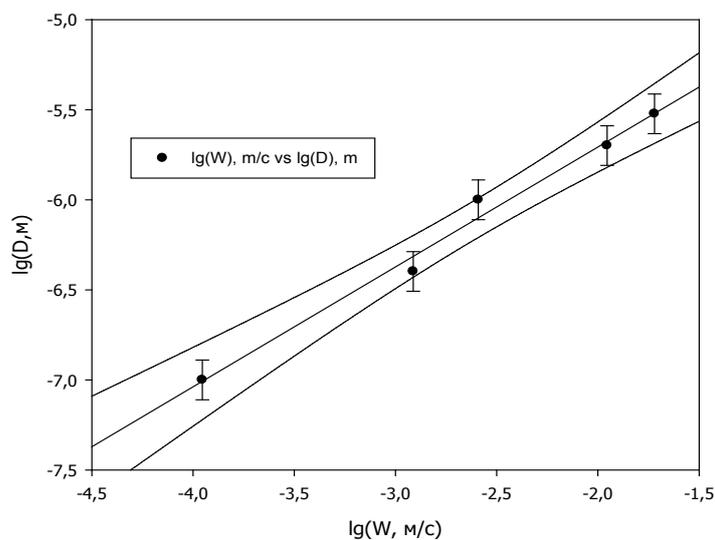


Рис.1.5.5. Эмпирическая зависимость между эффективным размером пор ПТМ(D) и линейной скоростью фильтрации дистиллированной воды (W), использованная для определения размеров пор композиционных мембранных материалов с напыленным покрытием из Ti(O,N).

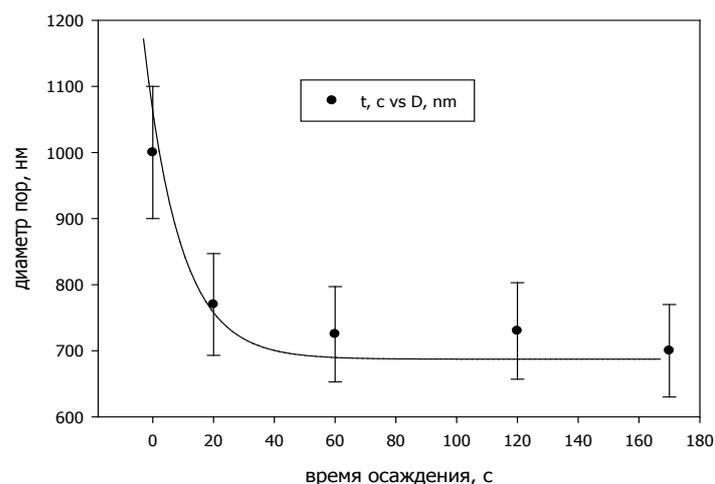


Рис.1.5.6. Изменение диаметра пор композитных трековых мембран от времени нанесения покрытия оксинитрида титана. Исходный диаметр пор трековой мембраны D=1000 нм.

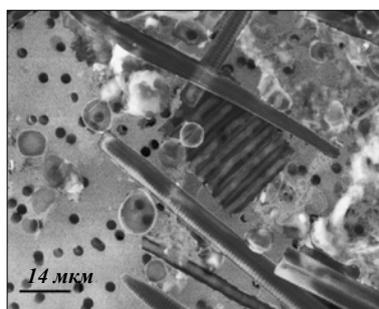
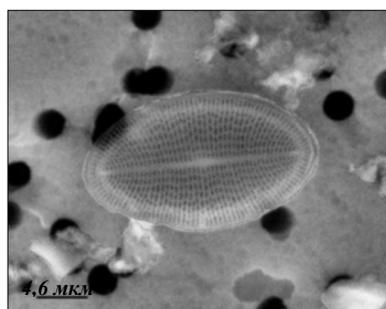


Рис.1.5.7. Изображения (РЭМ) взвесей на поверхности КТМ отфильтрованных из проб воды р. Теча

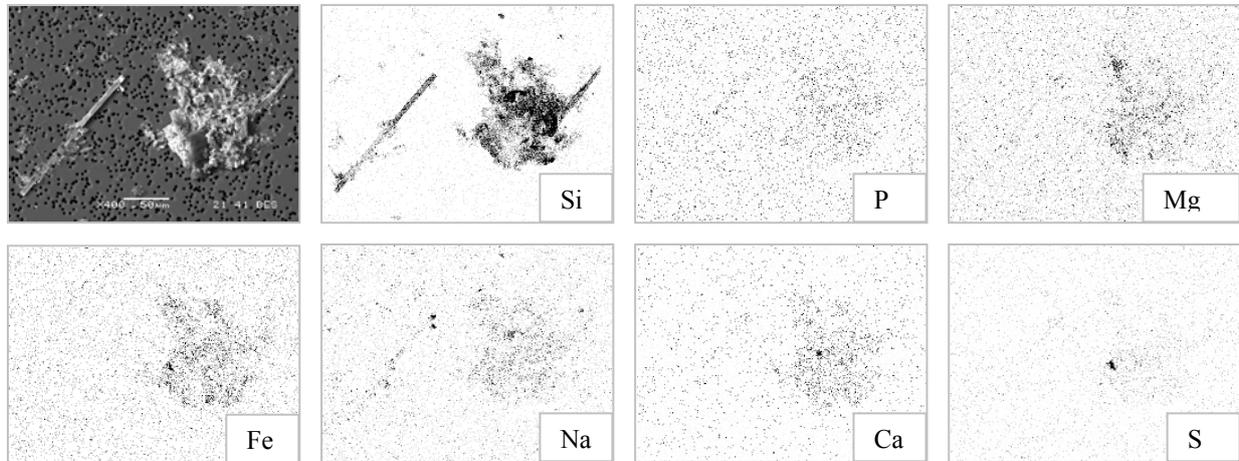


Рис.1.5.8. Результаты энергодисперсионного анализа (EDX) поверхности НКМ и отфильтрованных на ней фракций из проб воды р. Теча

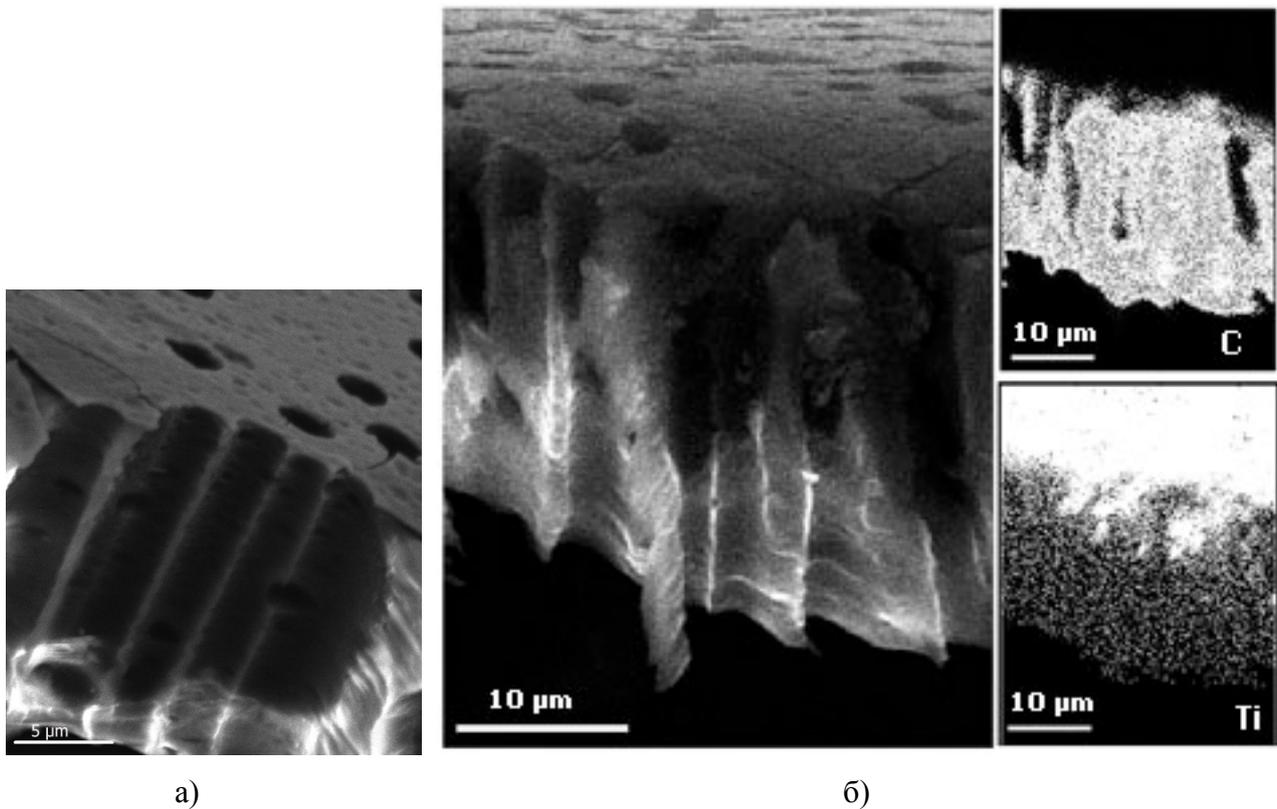


Рис. 1.5.9. Микрофотография и карты распределения Ti и C среза композитной трековой мембраны

Список водорослей, определённых с применением НКТМ в озёрах и реках Свердловской области
(В.П. Гусева, М.Я. Чеботина, ИЭРЖ УрО РАН):

1. Малышево

Диатомовые:

Cyclotella meneghiniana Kütz. диаметр 17 мк

Stephanodiscus hantzschii Grun. диаметр 34 мк; 19,6 мк

Melosira granulata (Ehr.) Ralfs (11-5,8); диаметр- 8,7мк

Navicula sp. (30-5)мк

Synedra ulna (Nitzsch.) Ehr. (96-4); (112.5 – 2,3); (224-4) мк

Asterionella formosa Hass.(35-1,7) мк

Fragilaria crotonensis Kitt. (52,4-5) мк

Гифы гриба -?

Пыльца -?

Сосновское

Диатомовые:

Neidium bisulcatum (Lagerst.) Cl. (32-5,4) мк

Теча

Диатомовые:

Stephanodiscus hantzschii Grun. диаметр (13,5-4,5); (10,5-4); (10 –5) мк

Synedra ulna (Nitzsch.) Ehr. (192 – 7) мк

Щелкун

Диатомовые:

Cyclotella meneghiniana Kütz. диаметр 8,8мк

Stephanodiscus hantzschii Grun. диаметр 12мк

Эвгленовые:

Trachelomonas volvocina Ehr. диаметр 12мк

Карасьё

Диатомовые:

Navikula sp. (17-2,5)мк

Останки животного происхождения-?

Комарово

Диатомовые:

Cyclotella meneghiniana Kütz. диаметр 14,5 мк

Synedra ulna (Nitzsch.) Ehr. (58,6-1,8); (71-2,5); (219 – 7,5) мк

Nitzschia sp. (57,5-3) мк

Червяное

Диатомовые:

Cocconeis pediculus Ehr. (53,6-38,5) мк

Navikula sp. (17-6); (14 –4)мк

2. РАЗРАБОТКА ПРЕКУРСОРНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА КАРБИДОВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ВОЛЬФРАМА И ТВЁРДЫХ СПЛАВОВ WC-CO, WC-TI

Основные результаты исследований по теме синтеза наноразмерных карбидов. Найдены условия синтеза ультра- и нанодисперсных порошковых материалов на основе карбида вольфрама с добавлением кобальта и титана методом жидкофазного синтеза прекурсоров - вольфрамовой кислоты, гидроксидов кобальта и титана, углеродного носителя с обжигом прекурсора проточном реакторе, совмещённом с микроволновой и вакуумной печами. Получены первые образцы композита WC||Ti, WC||Co с пониженным содержанием свободного углерода (1-2% и менее).

Выполнено исследование стадийности физико-химической трансформации органического прекурсора в процессе его термического превращения в нанодисперсные порошки WC||MLG, MLG – многослойный графен, и образцов MLG из углерода. Методами КР-спектроскопии, СЭМ, ЭСХА, РФА и адсорбции азота установлена роль стадии жидкокристаллического органо-полимерного прекурсора в формировании морфологии и химического состава композитов WC||MLG. Показано, что установленный размер частиц нанокompозитов 2-4 нм связан с взаимным влиянием карбида и углерода при формировании морфологии WC||MLG. Получены образцы композита с удельной поверхностью 91 м²/г и MLG 992 м²/г. Впервые установлена фотокаталитическая активность нанокompозитов WC||MLG в реакциях взаимодействия УФ-излучения с растворами хинона-гидрохинона, - композиты являются эффективными ингибиторами фотоокисления.

2.1. Получение ультра-и нанодисперсных порошков оксида и карбида вольфрама прекурсорным методом с микроволновой обработкой

Предложен способ получения порошкообразных карбида и оксида вольфрама путем сочетания жидкофазного осаждения и микроволнового обжига. Изучены кинетика термоллиза вольфрамовой кислоты и формирование ультрадисперсных частиц оксида и карбида вольфрама различных модификаций. Проведена комплексная аттестация полученных образцов с использованием методов химического, рентгенографического, микроструктурного анализа и измерений удельной площади поверхности.

Карбид вольфрама является одним самым тугоплавким соединением из известных карбидов на сегодняшний день и одним из наиболее твёрдых материалов при низких температурах, сравнимым по твердости с алмазом. Среди уникальных качеств этого соединения – это его выдающаяся

износостойкость, высокие химическая и коррозионная устойчивости, каталитическая активность и гипоаллергенные свойства [1, 2]. В большинстве случаев карбид вольфрама используют при изготовлении твердых сплавов с добавлением различных металлических добавок, которые значительно улучшают такие характеристики материала как – вязкость, пластичность и термостойкость. Технологические приёмы улучшения потребительских свойств вольфрамовых твердых сплавов продолжают совершенствоваться и особое внимание уделяется разработкам твердых сплавов, созданных из ультрадисперсных и нанодисперсных материалов.

В настоящее время разработано несколько методов синтеза порошков карбида вольфрама, основные из них можно разбить на следующие группы.

1. Для получения высокодисперсных продуктов известен ряд карботермических методов прямого восстановления WO_3 , преимуществом которых является быстрота завершения процесса, отсутствие опасных компонентов в ходе выполнения восстановления водородом и последующей карбидизацией углеродом [3].

2. В течение ряда лет, для получения тугоплавких соединений применялся метод, основанный на получении прекурсора, состоящего из оксида вольфрама с нанесенным на него слоем аморфного углерода: этим методом получали нитриды, бориды, и ряд карбидов. Во всех случаях синтез приводил к получению дисперсных неагрегированных порошкообразных однофазных частиц сферической формы. Развитием этого метода явился способ формирования углеродного покрытия за счет пиролиза газообразных углеводородов и применение такого прекурсора для получения карбида вольфрама [4].

3. Более оригинальные и классические подходы при карботермическом синтезе прекурсора, которым является, в данном случае, металлический вольфрам, были описаны в более ранних работах [5, 6].

4. Плазмохимический синтез - самый распространённый химический метод получения высокодисперсных порошков. При этом реакция протекает вдали от равновесия и с высокой скоростью [7] и др.

Большая часть перечисленных методов требует применения дорогостоящего оборудования и больших энергозатрат. В отличие от этого мы предлагаем новый метод низкотемпературного получения ультрадисперсного порошка карбида вольфрама, сочетающий классическое жидкофазное осаждение основных реагентов на инертном носителе и термическую обработку полученного прекурсора при низких температурах в микроволновой муфельной печи.

Получение нанодисперсного карбида вольфрама с использованием микроволнового излучения является экономически выгодным решением многих задач не только в лабораторных условиях, но и в промышленном масштабе [8-9]. При этом существенно снижаются временные и

энергетические затраты по сравнению с обычными традиционными методами проведения карбидизации. Микроволновое излучение обеспечивает синтез порошков с частицами однородного гранулометрического состава ультра- и нанодисперсного размера.

В данном сообщении приведены результаты экспериментальной реализации сформулированного выше подхода в низкотемпературном синтезе карбида вольфрама. С этой целью в работе выполнен систематический синтез нано- и ультрадисперсных порошков оксида и карбида вольфрама из осажденной на углеродный носитель вольфрамовой кислоты с применением микроволновой термообработки. Накопленный ранее опыт применения данной методики в синтезе оксидов титана и циркония [10, 11] с применением СВЧ- поля позволил выявить новые возможности получения оксидов и карбидов вольфрама различных модификаций в зависимости от температуры и продолжительности выдержки термообработки, изменять структуру, размер и морфологию частиц получаемых веществ.

Для получения свежесажженной вольфрамовой кислоты использовали водные растворы вольфрамата аммония концентрацией 38-40 г/л (в пересчете на WO_3) и соляной кислоты концентрацией 180-200 г/л. Осаждение проводили на “инертном” в данных условиях носителе при постоянном интенсивном перемешивании суспензии с доведением кислотности до уровня pH 0-1. Синтез прекурсора ($H_2WO_4/4C$) вели при комнатной температуре, а также при температурах $+4^\circ C$ и $+60-70^\circ C$. В соответствие со стехиометрией реакции:



В качестве инертного носителя использовали ультрадисперсную ацетиленовую сажу (C) с удельной площадью поверхности $18 \text{ м}^2/\text{г}$, которую вводили в концентрированный раствор соляной кислоты до проведения осаждения в соотношении $WO_3 \div C = 1 \div 1-8$ моль/моль. Количество вводимого в прекурсор углерода рассчитывали с учетом стехиометрии реакций (2.1.2-2.1.5) в пересчете на целевой продукт или с избытком, величина которого позволяла более полно представить картину процесса карбидизации прекурсора в микроволновом поле.



Полученные свежесажженные образцы осадков прекурсора сначала отмывали методом декантации, далее отфильтровывали и промывали на фильтре от химических примесей. Сушку прекурсора проводили на воздухе при комнатной температуре и в сушильном шкафу при $120^\circ C$. Термолиз и карбидизацию прекурсора выполняли в микроволновой муфельной печи “СВЧ-лаборант” фирмы ООО “НПО “Урал- Гефест” (мощность 0,70 кВт и рабочая частота 2450 МГц).

Перед выполнением термолиза высушенные осадки прессовывали в таблетки (\varnothing 10 мм, $h = 10$ мм), помещали в кварцевый тигель под защитный слой углерода, закрывали кварцевой крышкой и устанавливали в рабочую часть муфеля микроволновой печи. Обжиг проводили в три стадии со скоростью разогрева $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 500°C , $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 700°C и $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $1000\text{-}1100^{\circ}\text{C}$ с выдержкой на конечной стадии от 15 до 30 мин. Размер и морфологию частиц полученных образцов анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA оснащённого энерго-дисперсионным анализатором JED-2300. Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе Shimadzu DTG – 60/60H. Удельная площадь поверхности продуктов была аттестована по стандартной методике путём десорбции аргона согласно ГОСТ 23401-78. Фазовый состав образцов идентифицировали при помощи дифрактометров Shimadzu LabX XRD-6000 и STADI – P (STOE BRD).

Результаты измерения удельной площади поверхности синтезированных образцов прекурсора - вольфрамовой кислоты с углеродным носителем и без него в зависимости от условий осаждения приведены в таблице 1. Установлено, что наиболее дисперсные порошки вольфрамовой кислоты с развитой поверхностью возникают при осаждении на холоду в присутствии углеродного носителя - сажи. Введение сажи на стадии осаждения подавляет агрегацию частиц вольфрамовой кислоты и обеспечивает увеличения удельной площади поверхности прекурсора в 2-3 раза. Также установлено, что при холодном осаждении ($+4^{\circ}\text{C}$) происходит не полное выделение вольфрама из раствора, и потери составляют $\sim 5\%$. В обычных условиях синтеза прекурсора, кроме выпаривания растворителя, не зависимо от количества инертного носителя, во всех случаях кристаллы вольфрамовой кислоты формируются в моноклинной модификации ($P2/m$, $a = 7.500 \text{ \AA}$, $b = 6.930 \text{ \AA}$, $c = 3.700 \text{ \AA}$) (рис. 2.1.1 а). Согласно данным электронной микроскопии морфология прекурсора представляет собой сочетание пластинчатых кристаллов вольфрамовой кислоты, равномерно распределённых на поверхности сферических частиц ацетиленовой сажи (рис. 2.1.2). Контраст изображения формируется как за счёт различной топографии, так и значительной разницы химического состава исследуемых фаз. Средние размеры частиц вольфрамовой кислоты в сферическом приближении характеризуются диаметром ~ 200 нм и толщиной пластин от 10 до 50 нм. Размеры частиц оценивались планиметрически по фотографиям с РЭМ, на основе замеров для более чем 400 частиц (рис. 2.1.3).

Результатом сушки свежесоздаённых осадков вольфрамовой кислоты при $120\text{-}150^{\circ}\text{C}$ является ее дегидратация с образованием смеси двух гидратов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($Pmnb$, $a = 5.2490(20) \text{ \AA}$, $b = 10.711(5) \text{ \AA}$, $c = 5.1330(20) \text{ \AA}$) и $\text{WO}_3 \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$ ($Fmm2$, $a = 7.3447(5) \text{ \AA}$, $b = 12.5470(8) \text{ \AA}$, $c = 7.7367(5) \text{ \AA}$) орторомбической модификации (рис. 2.1.1 б). С ростом температуры до 250°C и выше происходит термолиз гидратов оксида вольфрама (VI) и формирование однофазного оксида вольфрама (VI)

моноклинной модификации ($P21/n$, $a= 7.32710(20) \text{ \AA}$, $b= 7.56440(20) \text{ \AA}$, $c= 7.7274(3) \text{ \AA}$) (рис. 2.1.1 с). Весь процесс термолиза характеризуется ходом кривых убыли массы и тепловых эффектов (рис.2.1.4). Минимальная температура эндотермического эффекта в процессе дегидратации, соответствующая процессу удаления свободной влаги, как для чистой вольфрамовой кислоты, так и для адсорбированной на поверхности сажи равна 120°C (рис. 2.1.4 а). Процесс термолиза с удалением кристаллизационной воды начинается при температуре выше 250°C и протекает вплоть до 563°C , сопровождаясь эндоэффектом (рис. 2.1.4 б), подтверждающим окончание процесса дегидратации вольфрамовой кислоты и вольфрамовых гидратов. Резкий экзоэффект, с максимальной температурой 561°C , указывает на образование однофазного промежуточного продукта – триоксида вольфрама.

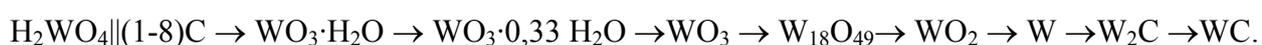
Установленный температурный интервал существования оксигидратов вольфрама и гидратированной сажи в прекурсор делает эффективным применение микроволнового типа его термообработки, в ходе которого разогрев и дегидратация идет практически одновременно по всему объёму образца, в значительной мере снижает диффузионные затруднения в ходе термолиза, существенно сокращая время и температуру его протекания. Экспериментально было показано, что микроволновый нагрев образцов прекурсора массой не менее 5 г приводит к получению однофазного триоксида вольфрама за 15 минут.

Восстановление оксида вольфрама (VI) до металлического вольфрама протекает через промежуточные оксиды $W_{18}O_{49}$ ($P2/m$, $a= 7.30084(7) \text{ \AA}$, $b= 7.53889(7) \text{ \AA}$, $c= 7.68962(8) \text{ \AA}$) и WO_2 ($P2/m$, $a= 7.30084(7) \text{ \AA}$, $b= 7.53889(7) \text{ \AA}$, $c= 7.68962(8) \text{ \AA}$) (рис. 1е) кристаллизующиеся в моноклинных ячейках. Низшие оксиды образуются при температурах 700°C и 850°C соответственно, с повышением температуры до 900°C происходит практически полное восстановление оксидной фазы до металлического вольфрама ($Im-3m$, $a= 3.2(141374) \text{ \AA}$) (рис. 1 ф). На различных этапах восстановления наблюдается формирование гетерофазных смесей промежуточных продуктов. Однако удалось получить однофазный WO_2 из прекурсора $H_2WO_4 \cdot 2C$ в микроволновой муфельной печи при температуре 850°C , тот же продукт образуется в лабораторной трубчатой печи в токе аргона при 1000°C . Изображения частиц диоксида вольфрама моноклинной модификации приведены на рис. 5, показывает, что в микроволновой муфельной печи формируются частицы различной формы, а в трубчатой лабораторной печи в токе аргона, формируются частицы в виде вытянутых брусков и по форме напоминают “картошку фри”. Таким образом, в зависимости от условий восстановления мы наблюдаем образование частиц диоксида вольфрама различной формы, но одной модификации. Экспериментально установлено, что процесс карбидизации металлического вольфрама начинается при температуре 900°C .

Промежуточным продуктом этого процесса является карбид вольфрама W_2C кристаллизующийся в орторомбической сингонии ($Pbcn$, $a= 4.728 \text{ \AA}$, $b= 6.009 \text{ \AA}$, $c= 5.193 \text{ \AA}$) (рис. 2.1.1 г).

Рентгенограмма образцов в диапазоне температур 900-950°C показывает присутствие как металлического вольфрама, так и обеих карбидных фаз. Полностью процесс карбидизации заканчивается при температуре 1000°C за время с выдержки от 30 минут и при 1100°C с временем выдержки в 15 минут. По результатам рентгенофазового анализа образующийся однофазный карбид вольфрама WC кристаллизуется в гексагональной ячейке ($P-6m2$, $a= 2.9034(7) \text{ \AA}$, $c= 2.8329(5) \text{ \AA}$) (рис. 2.1.1 h). Изображение частиц, полученного карбида вольфрама (рис. 2.1.6), показывает, что формируются в основном частицы неправильной формы, и их средний размер составляет ~350 нм. Удельная поверхность ультрадисперсного порошка карбида вольфрама варьируется в диапазоне 5-15 м²/г в зависимости от количества углерода, вводимого в исходный прекурсор. Установленная нами стадийность карботермических превращений прекурсора, полученного с использованием сажи в роли носителя, существенно отличается от найденной ранее картины превращения органических производных вольфрама [12].

Таким образом, в результате проведённых исследований установлено, что свежесосаждённый на инертном носителе прекурсор вольфрамовой кислоты, обладает эффективной поглощающей способностью микроволнового излучения и легко разогревается под действием электромагнитного поля. Во время термолиза вольфрамовой кислоты в присутствии сажи происходит удаление свободной и кристаллизационной воды с образованием промежуточных продуктов - гидратов оксида вольфрама $WO_3 \cdot H_2O$ и $WO_3 \cdot 0,33 H_2O$. Заканчивается процесс термолиза формированием однофазного триоксида вольфрама. Процесс восстановления безводного оксида вольфрама (VI) протекает до образования металлического вольфрама кубической модификации через промежуточные оксидные фазы $W_{18}O_{49}$ и WO_2 . При более высокой температуре происходит карбидизация металлического вольфрама с формированием однофазного конечного продукта карбида вольфрама через полупродукт W_2C . Весь спектр полученных соединений вольфрама, зафиксированных в процессе синтеза в микроволновой муфельной печи от свежесосаждённой вольфрамовой кислоты на углеродном носителе до конечного продукта – ультрадисперсного порошка карбида вольфрама, можно представить в виде следующей цепочки:



Полученные результаты хорошо согласуются с результатами авторов работы [4].

Использование инертной добавки при осаждении позволяет адсорбировать частицы вольфрамовой кислоты на поверхности сажи и тем самым снижать агломерацию частиц кислоты и получать порошкообразный прекурсор для синтеза карбида вольфрама. Предложенным способом можно получать однофазные оксиды и карбиды вольфрама или их смеси с сажой с высокой поверхностной активностью.

Литература к разделу 2.1.

1. Z.J. Lin, L. Wang, J.Z. Zhang, H.K. Mao, and Y.Z. Zhao. Nanocrystalline Tungsten Carbide: As incompressible as Diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 95 [21] 211906, 3pp (2009).
2. Y. Wang, S.Q. Song, P.K. Shen, C.X. Guo, and C.M. Li. Nanochain- Structured Mesoporous Tungsten Carbide and Its Superior Electrocatalysis. *J. Mater. Chem.*, 19 [34] 6149-53 (2009).
3. A. Kumar, K. Singh, and O.R. Pandey. Redaction of WO_3 to Nano-WC by Thermo-Chemical Reaction Rout. *Physica E*, 41 [4] 677-84 (2009).
4. R. Koc and S . K. Kodambaka. Tungsten carbid (WC) synthesis from novel precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1859-1869.
5. C. L. BRIANT, “Tungsten: Properties, Processing, and Applications,” *Advanced Materials and Processes* (1998) 154.
6. A. Bose, H. Coque and J . Langford. Development and Properties of New Tungsten- Based Composites for Penetrators. *JR., Inter. J. Pow. Metall.* 28 (1992) 4.
7. T.G. Ryu, H.Y. Sohn, K.S. Hwang, and Z.Z.G. Fang. Plasma Synthesis of Tungsten Carbide Nanopowder from Ammonium Paratungstate. *J. Amer. Cheram. Sos.*, 92 [3] 655-60 (2009).
8. K. Essaki, E.J. Rees, and G.T. Burstein. Synthesis of Nanoparticulate Tungsten Carbide Under Microwave Irradiation. *J. Amer. Ceram. Sos.*, 93 [3] 692-695 (2010).
9. S.R. Vallance, S. Kingman, and D.H. Gregory. Ultrarapid Materials Processing: Synthesis of Tungsten Carbide on Subminute Timescales. *Adv. Mater.*, 19 [1] 138-42 (2007).
10. *Николаенко, И.В.* Получение оксидов титана и циркония путем взаимодействия СВЧ излучения с их гидроксидами / Николаенко И.В., Штин А.П., Швейкин Г.П. // Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 2007. – С. 87-89.
11. *Швейкин, Г.П.* Способ получения ультра-нанодисперсного порошка оксида переходного металла или смеси оксидов переходных металлов / Швейкин Г.П., Николаенко И.В. // Патент № 2337791 от 10 ноября 2008.
12. Поляков Е.В., Максимова Л. Г., Красильников В.Н., Жилиев В. А., Тимошук Т. А., Ермакова О. Н., Швейкин Г. П., Николаенко И.В. Термостимулированное превращение мицеллярной структуры гликолята вольфрама в нанодисперсный карбид вольфрама. Доклады академии наук, 2010, том 434, № 2, с. 200–203.

Удельная поверхность образцов.

№	Состав и способ получения	Удельная поверхность, м ² /г		
		20°C	200°C	250°C
1	Сажа ацетиленовая	17,75	18,10	18,10
2	H ₂ WO ₄ гор. осажд. (60-70°C)	23,6	26,71	25,30
3	H ₂ WO ₄ /4C хол. осажд. (25°C)	37,80	41,90	41,35
4	H ₂ WO ₄ /4C хол. осажд. (4°C)	61,87	104,10	87,20
5	H ₂ WO ₄ /4C выпарка	41,56		

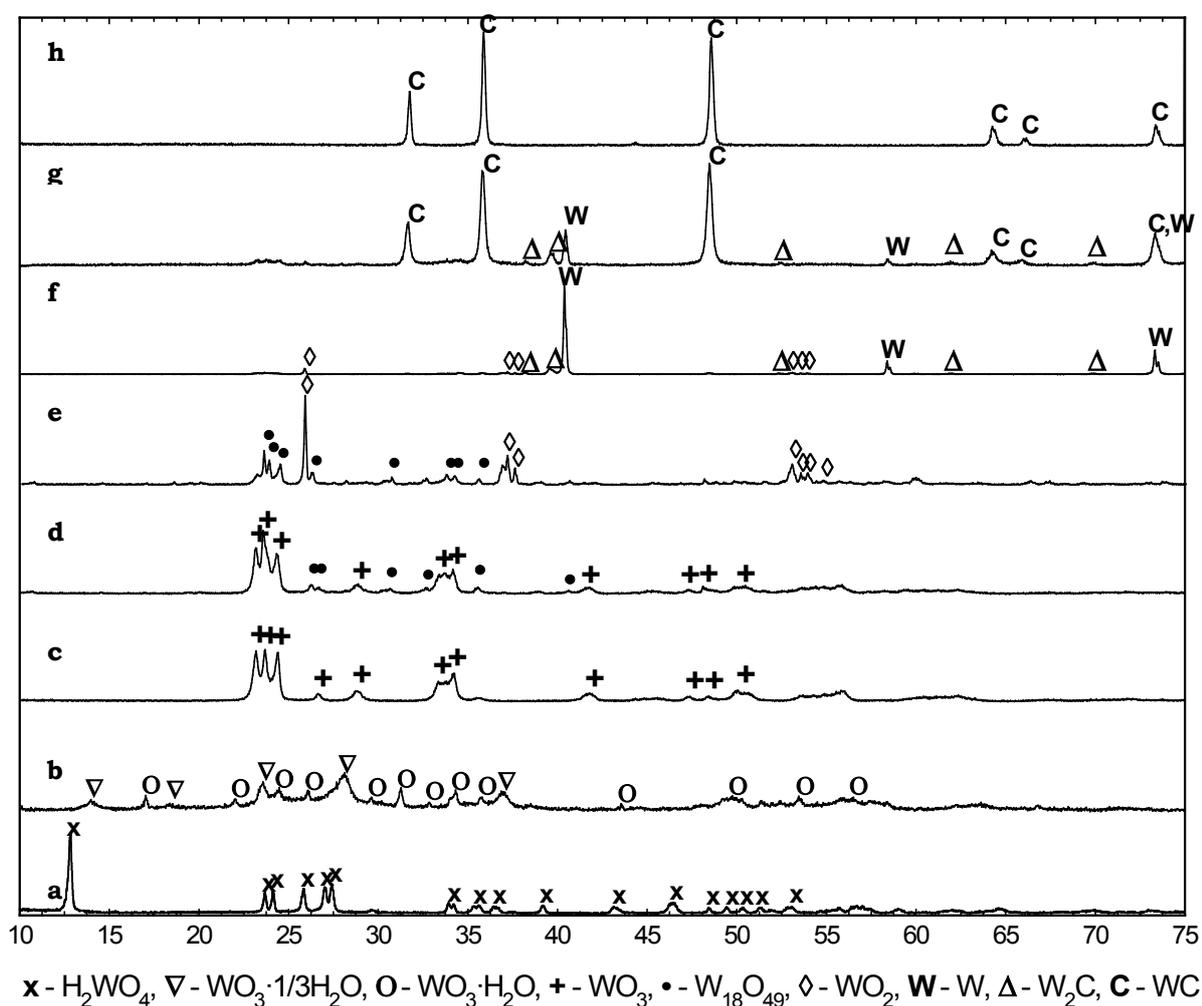


Рис. 2.1.1. Дифрактограммы формирования оксидов и карбидов вольфрама: а) свежесажженный осадок H₂WO₄, воздушная сушка; б) свежесажженный осадок H₂WO₄, сушка при 120-150°C; в) T=500-600°C, выдержка 15 минут; д) T=650°C, выдержка 15 минут; е) T=700-850°C, выдержка 15 минут; ф) T=900°C, выдержка 15 минут; г) T=900-950°C, выдержка 15 минут; h) T=1000-1100°C, выдержка 15-30 минут.

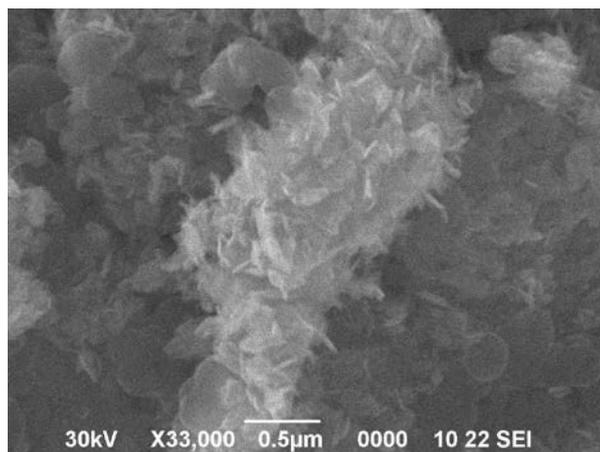


Рис. 2.1.2. Электронно-микроскопическое изображение частиц $\text{H}_2\text{WO}_4/4\text{C}$ $\times 33000$. Снимок получен в режиме вторичных электронов.

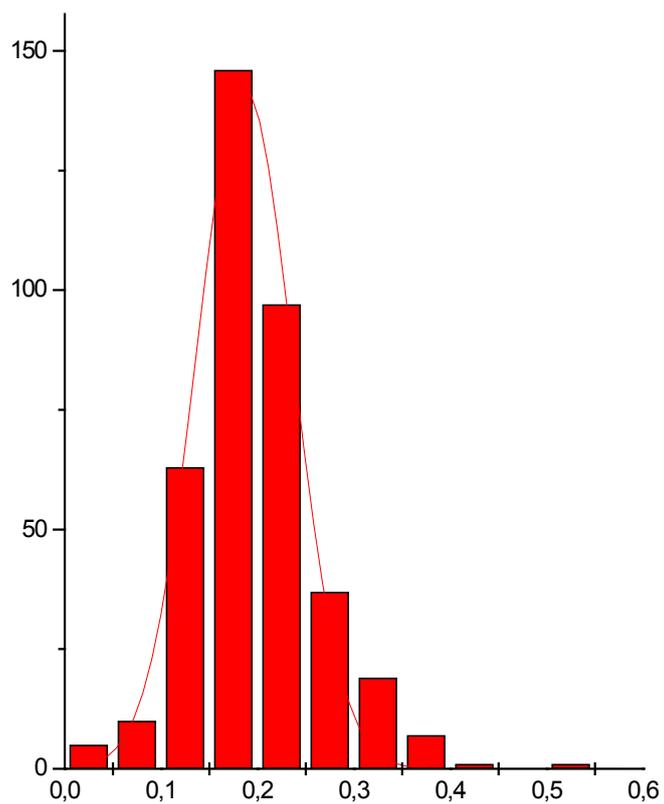


Рис. 2.1.3. Гистограмма распределения частиц прекурсора $\text{H}_2\text{WO}_4/4\text{C}$ по размеру. Сплошная линия соответствует функция распределения Гауссона.

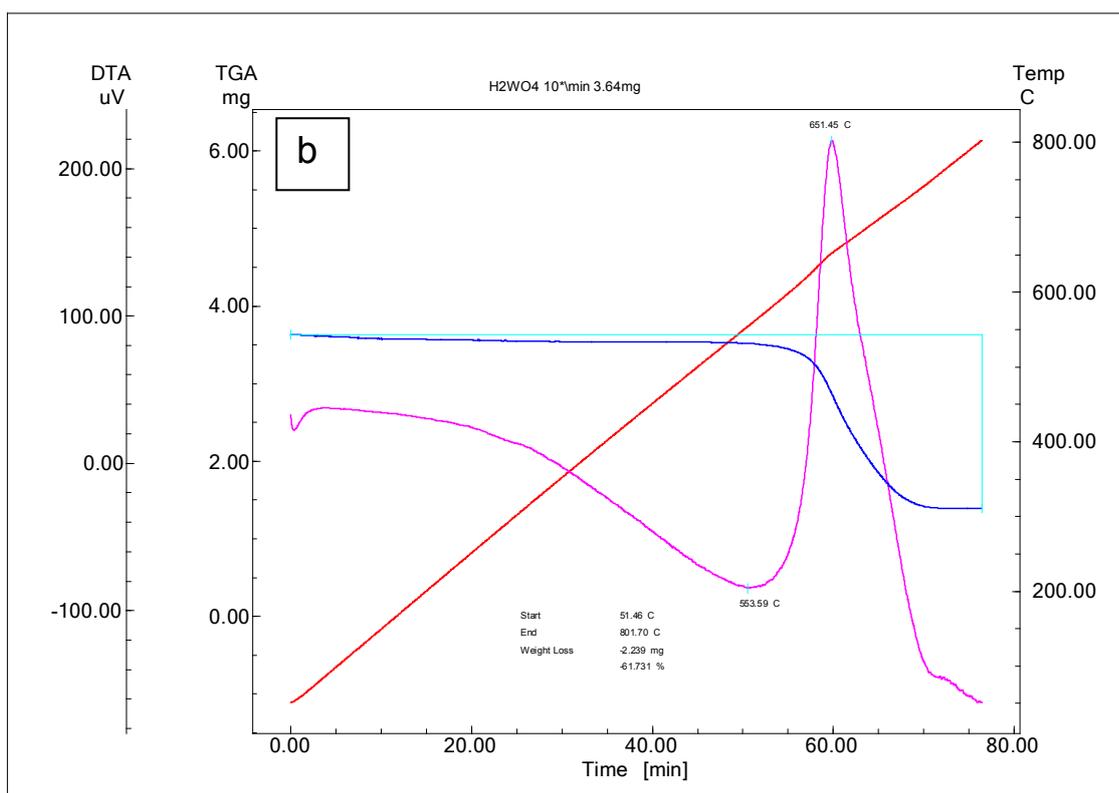
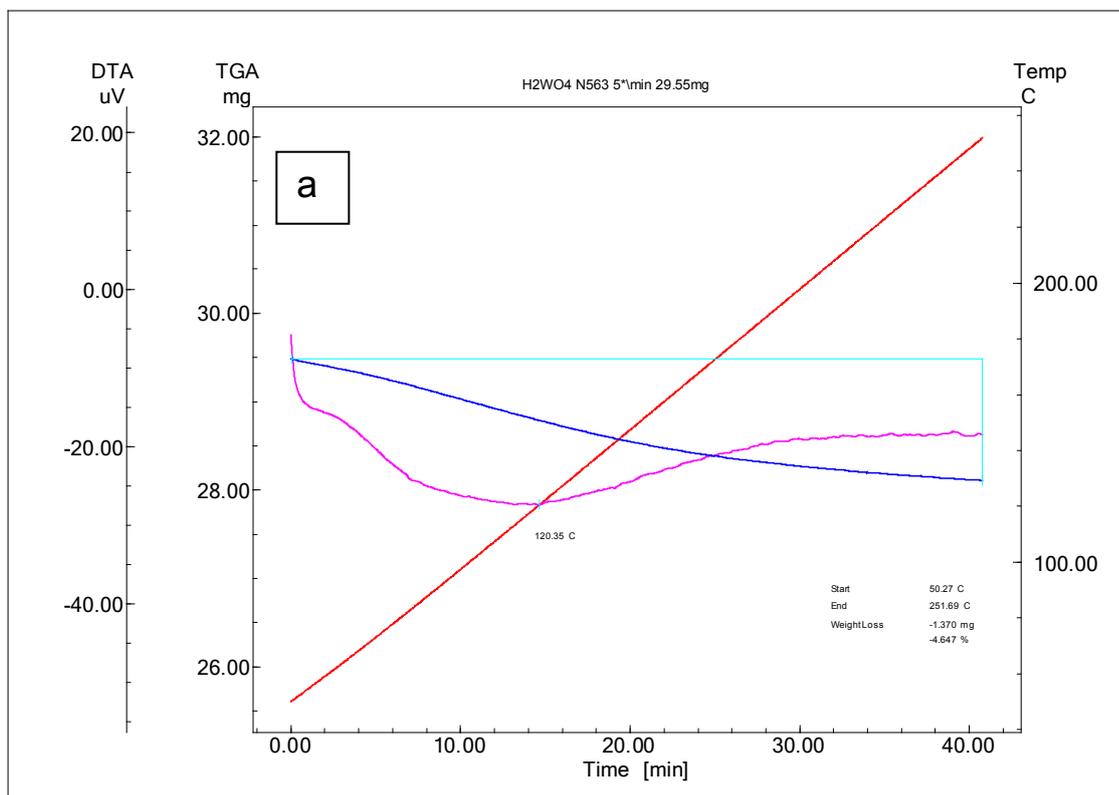


Рис. 2.1.4. Дифференциальные термические кривые и термограммы: а) H₂WO₄; б) H₂WO₄/4C.

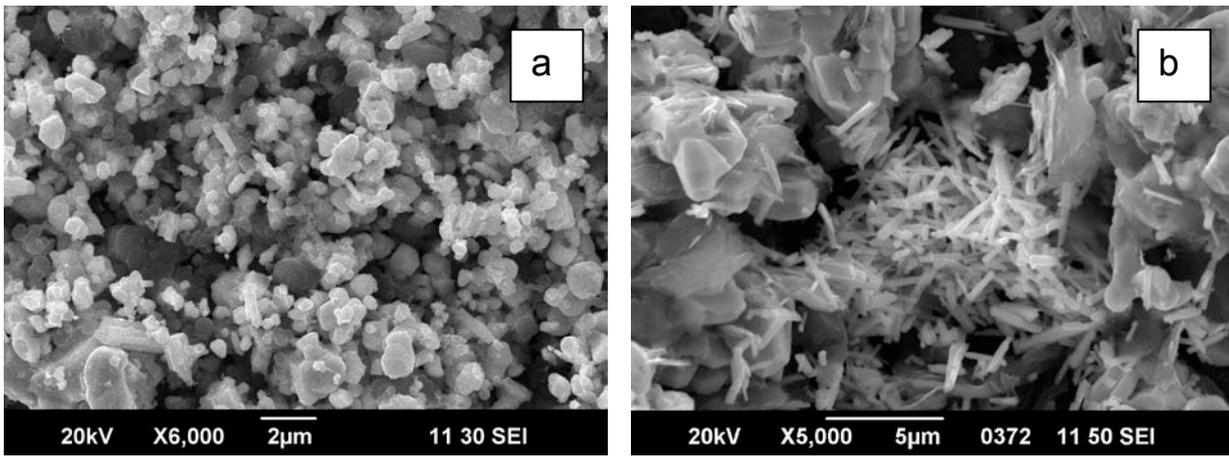


Рис. 2.1.5. Электронно-микроскопические изображения частиц WO_2 , полученные:
а) микроволновая муфельная печь; б) лабораторная трубчатая печь.
Изображения получены в режиме вторичных электронов.

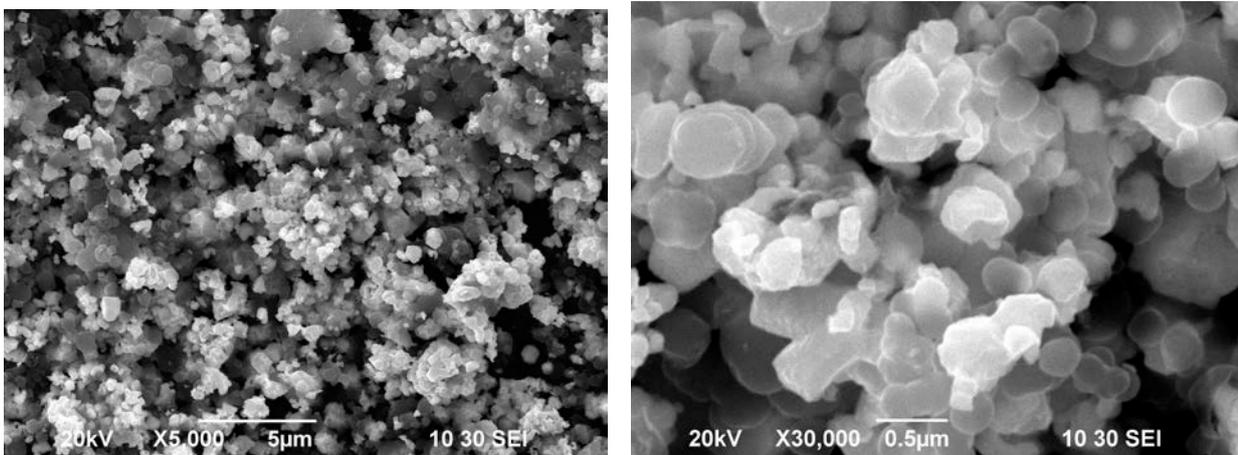


Рис. 2.1.6. Электронно-микроскопические изображения частиц карбида вольфрама: (а) общий вид $\times 5000$, (б) $\times 30000$. Изображения получены в режиме вторичных электронов.

2.2.Способ получения ультра- и нанодисперсного порошка оксида и α -фазы металлического кобальта.

В настоящее время вызывают интерес твердые сплавы, полученные на ультрадисперсных и нанофазных материалах со специальными функциональными характеристиками. Использование в твердых сплавах кобальта приводит к улучшению вязкости сплава и уменьшению его

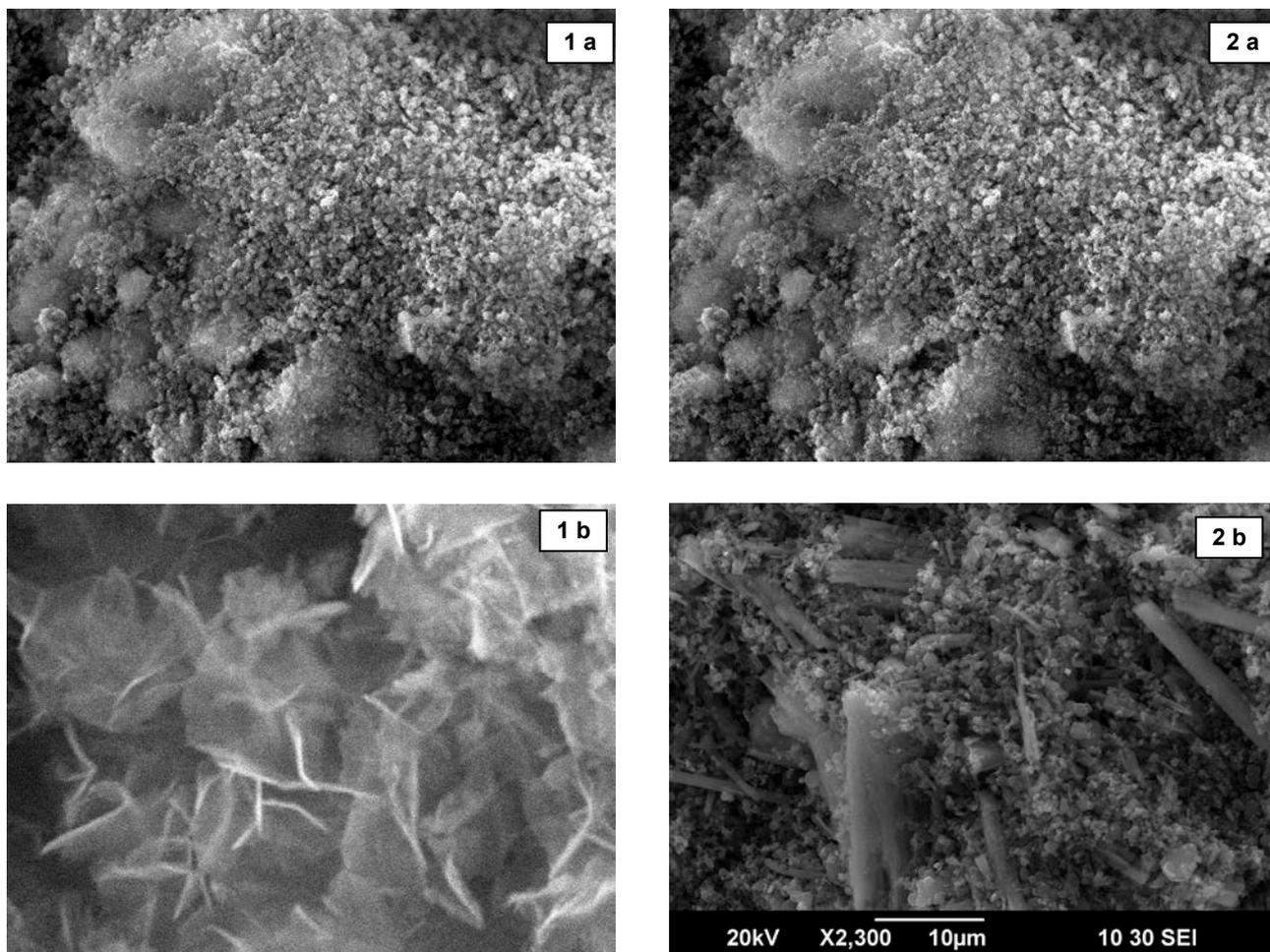


Рис. 2.2.1. Морфология частиц $\text{Co}(\text{OH})_2$: а $\times 1500$, б $\times 30000$.

Рис. 2.2.2. Морфология частиц $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: а $\times 2300$, б $\times 25000$.

чувствительности к толчкам и ударам. Из таких сплавов в основном изготавливают быстрорежущий инструмент. В данной работе решалась задача по получению ультрадисперсных порошков металлического кобальта или его оксида путём низкотемпературной обработки электромагнитным полем свежесосаждённых гидроксидов. Свежесосаждённые осадки гидроксида кобальта и дигидрата оксалата кобальта были получены осаждением из водных растворов солей азотнокислого и оксалата кобальта водным раствором гидроксида натрия путем десорбции на инертном носителе – ацетиленовой саже. Получили $\text{Co}(\text{OH})_2$ с неправильной гексагональной

плотной упаковкой со структурой подобной брукиту, а $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ α - фаза моноклинной структуры. Удельная поверхность порошков гидроксида и дигидрата оксалата кобальта составляла 167,68 и 12,17 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. Размер и морфология частиц приведены на рис. 2.2.1 и 2.2.2 при различных увеличениях.

Снимки получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM – 6390LA.

Термообработку порошков проводили электромагнитным полем на частоте 2450 МГц и частоте 700 Вт при температурах 300-1000°C и выдержке 15 минут. Во время термолиза наблюдали спекание пластинчатых частиц гидроксида кобальта и разрушение нитей дигидрата оксалата кобальта с формированием мелких частиц округлой формы в окислительной среде - оксида кобальта (Fd-3m, $a = 8.082 \text{ \AA}$), и α - фазы металлического кобальта – в восстановительной среде (Fm-3m, $a = 3.541 \text{ \AA}$). Размер частиц полученных порошков варьировался в диапазоне 50-200 нм. Удельная поверхность порошков гидроксида кобальта во время термолиза снижается до 60 $\text{м}^2/\text{г}$, дигидрата оксалата кобальта увеличивается до 48 $\text{м}^2/\text{г}$.

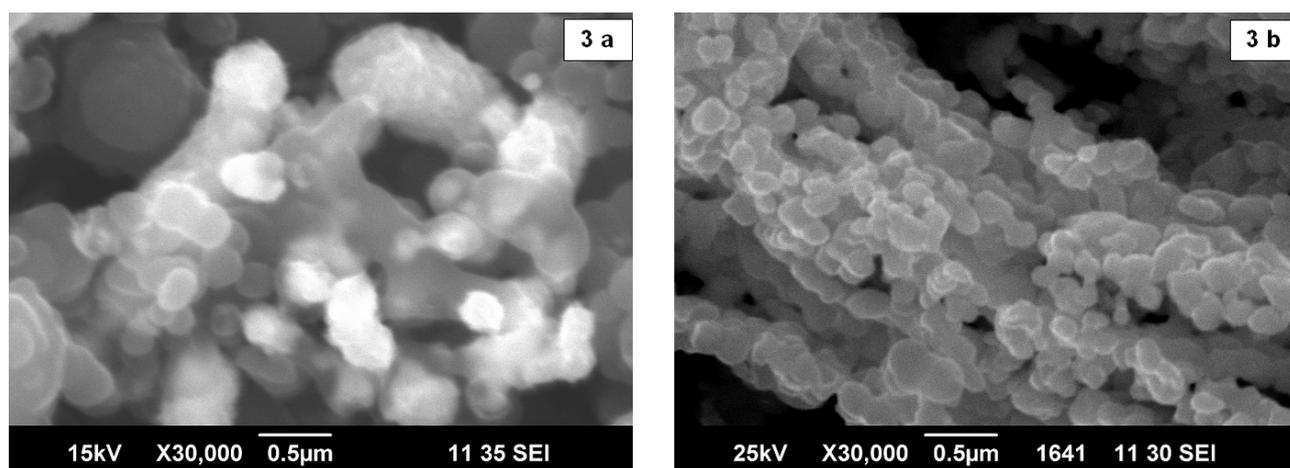


Рис. 2.2.3. Морфология частиц: а- $\text{Co}(\text{OH})_2$; б- $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, после термообработки.

Снимки получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM – 6390LA.

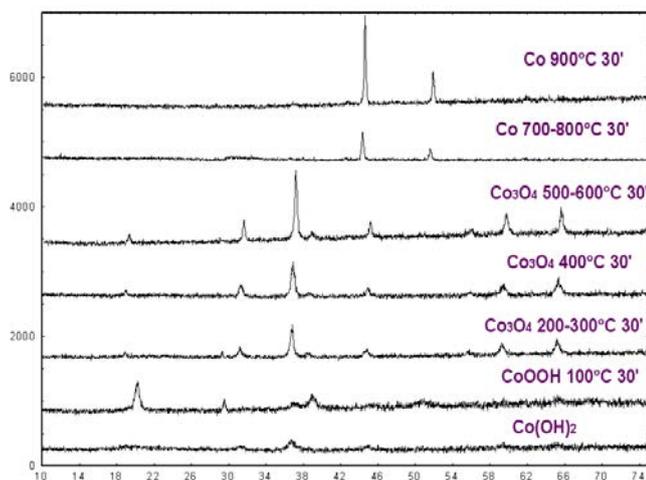


Рис. 2.2.4. Дифрактограммы процесса дегидратации $\text{Co}(\text{OH})_2$ и восстановления Co_3O_4 до α -фазы Co в токе Ar .

При помощи рентгенофазового анализа удалось установить (Рис. 2.2.4), что при дегидратации гидроксида кобальта при температуре 100°C и выдержке 15-30 минут формируется

промежуточный продукт - гидроксид кобальта (CoOOH) кубической модификации, образование

которого не зависит от качества используемой соли и осадителя. Далее при температуре 200°C начинается формирование оксида кобальта и при температуре свыше 300°C образуется хорошо окристаллизованный оксид кобальта Co_3O_4 кубической модификации. Восстановление оксида кобальта проводили в токе аргона и установили, что формирование металлической фазы начинается выше 650°C, а при 700°C и выше уже образуется альфа-фаза металлического кобальта. Таким образом, метод получения ультра- и нанодисперсных порошков кобальта, включающий жидкофазное осаждение из кислых растворов солей кобальта на поверхности углеродного носителя с последующей низкотемпературной обработкой в микроволновой муфельной печи, позволил снизить размер частиц соединений, увеличить площадь удельной поверхности материалов и получить готовый продукт для синтеза различных соединений кобальта и для получения сплавов на основе карбида вольфрама. Установлено, что введение сажи на стадии осаждения и микроволновый обжиг блокируют рост агломератов и зерна конечных продуктов. Показан весь ряд соединений кобальта, образующихся при термоллизе и термообработке гидроксидов кобальта до α - фазы металлического кобальта, и условия, при которых они образуются.

2.3. Нано- и микроагломерационные процессы при термоллизе оксигидратов титана и циркония

Предложены способы получения оксигидратов титана и циркония с использованием различных добавок и методов обработки. Были изучены кинетика нагрева поликислот и механизм агломерации наночастиц во время процесса термоллиза. Комплексная аттестация полученных образцов проведена с использованием термогравиметрических, рентгенографических, микроструктурных методов исследований и путём измерения удельной поверхности. В предыдущих работах [1-3] был представлен метод синтеза нанооксидов и нанокомпозитов путем адсорбции оксигидратов на твёрдом адсорбенте (саже), в которых показано, что при нейтрализации кислых растворов титана и циркония в присутствии сорбента, получаемый осадок состоит в основном из смеси наночастиц оксигидратов металла и сорбента. На первой стадии работ решалась задача определения основного состава гидратов металлов, образующихся при адсорбционном методе осаждения с инертным носителем (сажей) и в отсутствие адсорбента. Показано, что при нагреве происходит термоллиз этих адсорбированных оксигидратов с образованием порошковой смеси, состоящей из агломератов двуокиси титана или циркония с сажой. Таким образом, были выявлены образующиеся при гидролизе агломераты, которые носили адсорбционный характер, а их размеры и рост подчинялись иерархической зависимости.

В последнее время получены интересные и важные результаты при изучении промежуточных продуктов синтеза нанопорошковых чистых соединений и композитов при использовании гидратов металлов. Этот интерес нашёл своё отражение в синтезе прекурсоров органического и неорганического происхождения при разработке технологий для получения порошкообразных соединений с частицами наноразмерной величины.

Теоретический анализ. Авторы работы [4] показали, что в системе TiO_x-H_2O , ZrO_x-H_2O кроме стандартных оксигидратов титана и циркония - $TiO(OH)_2$, $ZrO(OH)_2$, формируются кислоты типа H_2TiO_3 , H_2ZrO_3 . В работах [5-6] были установлены не только эти составы кислот, а также обнаружен целый гомологический ряд соединений для титана, подчиняющийся уравнению

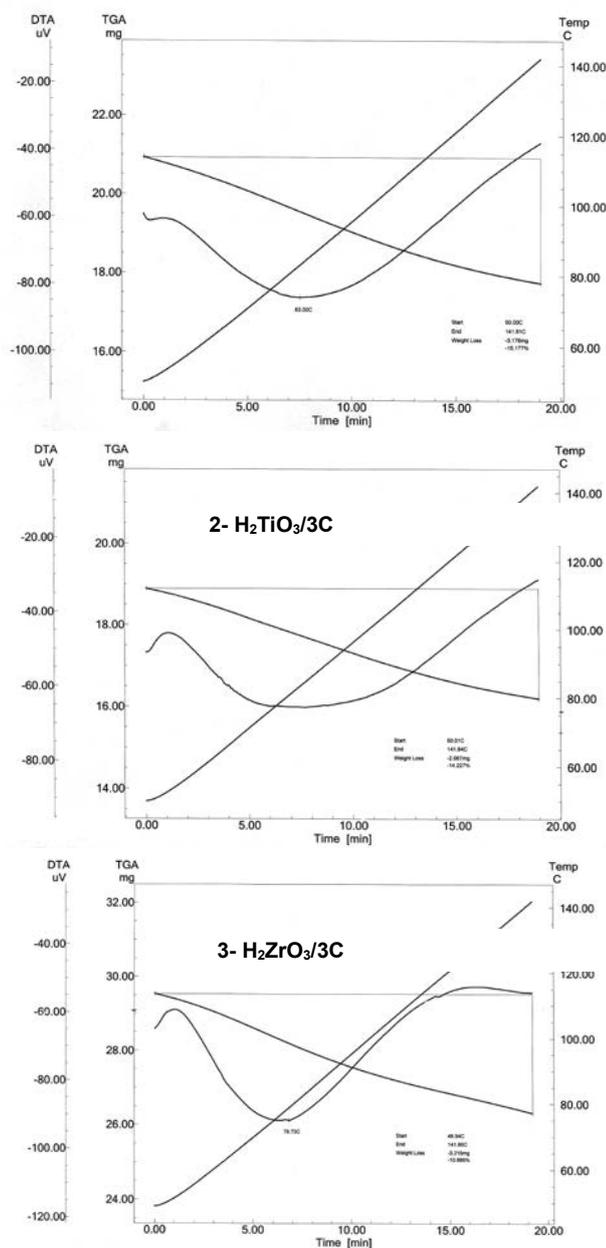


Рис. 2.3.1. Термограммы оксигидратов титана и циркония, нагрев $V=5^0C/мин.$

$H_2Ti_nO_{2n+1}$ и предложена кристаллохимическая модель перехода кристаллической структуры одного гомолога в другой. Следует отметить, что для получения соединений гомологического ряда использовались титанаты щелочноземельных элементов (M^{1+}) типа $M_2Ti_nO_{2n+1}$, в котором атом щелочноземельного металла замещался ионом водорода с образованием твердых растворов типа $M_{2-x}H_xTi_nO_{2n+1}$. Количество протонов определяли по реакции, например для метатитановой кислоты:



но анализ на щелочные металлы не проводили. Тем самым не исключено, что в структуре гидратов титана имеются примеси титанатов щелочных металлов типа $M_{n-x}H_xTiO_3$. Следовательно, в этом случае стабилизация разных упорядоченных структур гомологического ряда титанатов типа H_2TiO_3 , $H_2Ti_3O_7$ может проходить с примесью щелочноземельных металлов. Синтезированные в

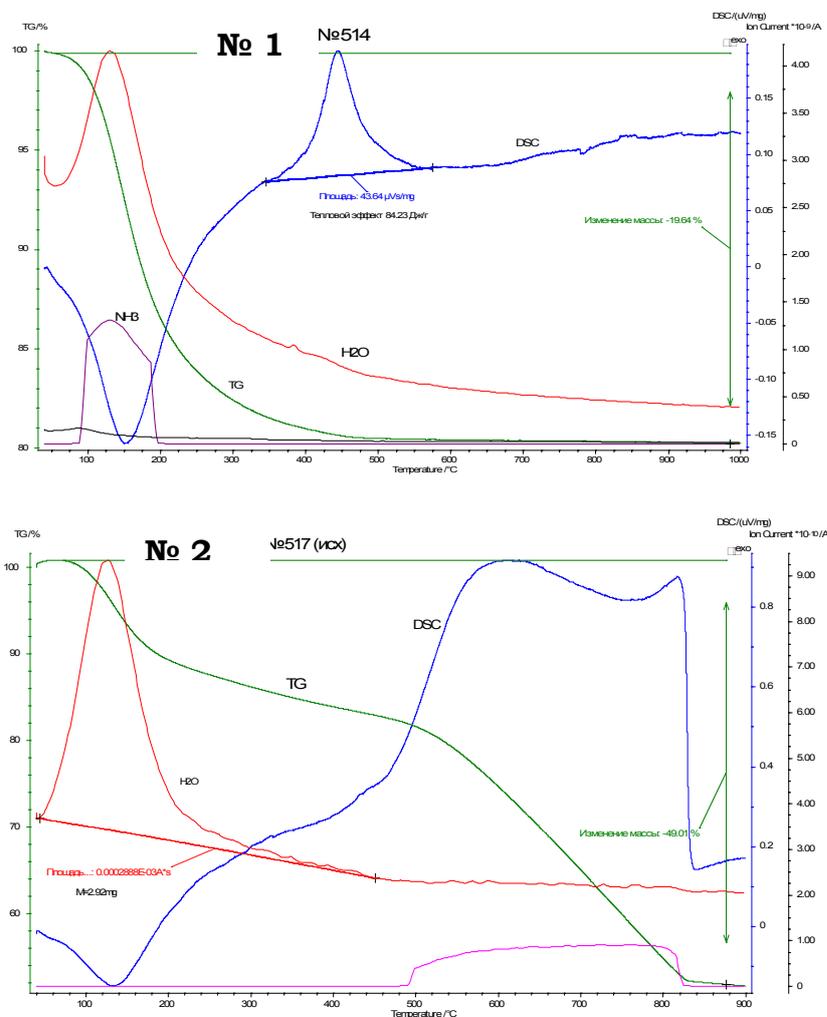


Рис. 2.3.2. Термограммы оксигидрата титана. Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403

этом ряду соединения обладали структурой подобно титанатам щелочных металлов, некоторые из них использовали в качестве прекурсоров для получения порошковых материалов оксида титана наноразмерной величины со структурой анатаза [7-10].

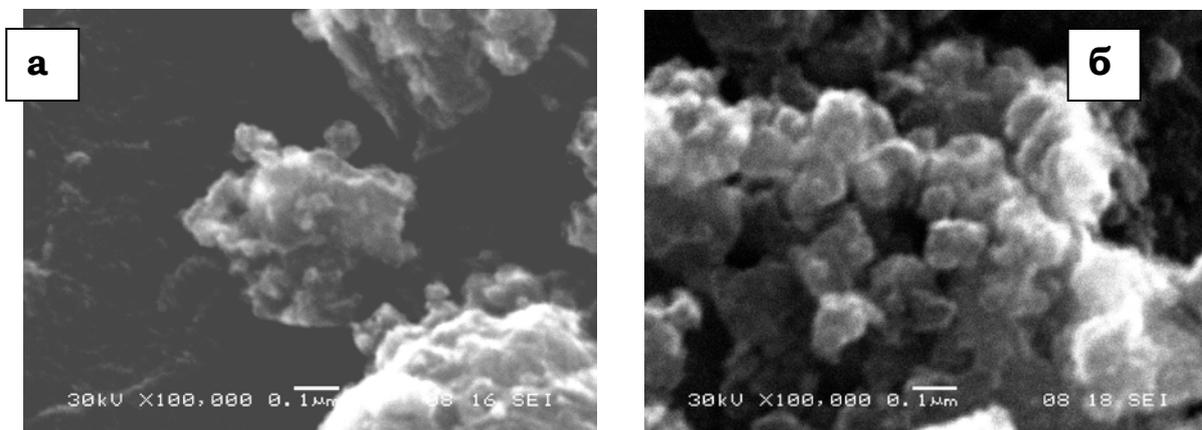


Рис. 2.3.3. Микрофотографии H_2TiO_3 (обр. 1): (а) - при комнатной температуре, (б) - нагрев до $200^\circ C$.

В настоящее время, несмотря на большое количество работ по синтезу наноструктур с использованием в качестве прекурсоров гидратных соединений металлов, все ещё недостаточно

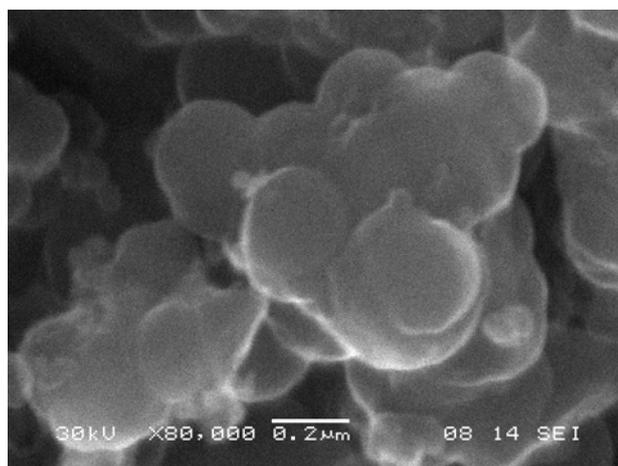


Рис. 2.3.4. Микрофотография оксида титана с сажей, нагрев до $200^\circ C$.

изучены кинетика и механизм формирования промежуточных гидратных форм, переход их в конечные полупродукты, а также процессы агломерации во время удаления воды. Проведена неполная аттестация структур, размера частиц и воспроизводство физико-химических свойств получаемых продуктов. Отсутствие этих данных сдерживает оценку эффективности

разработанных нанотехнологий, что в свою очередь влияет на их экономическое решение, поэтому целью данной работы было решение выше перечисленных задач.

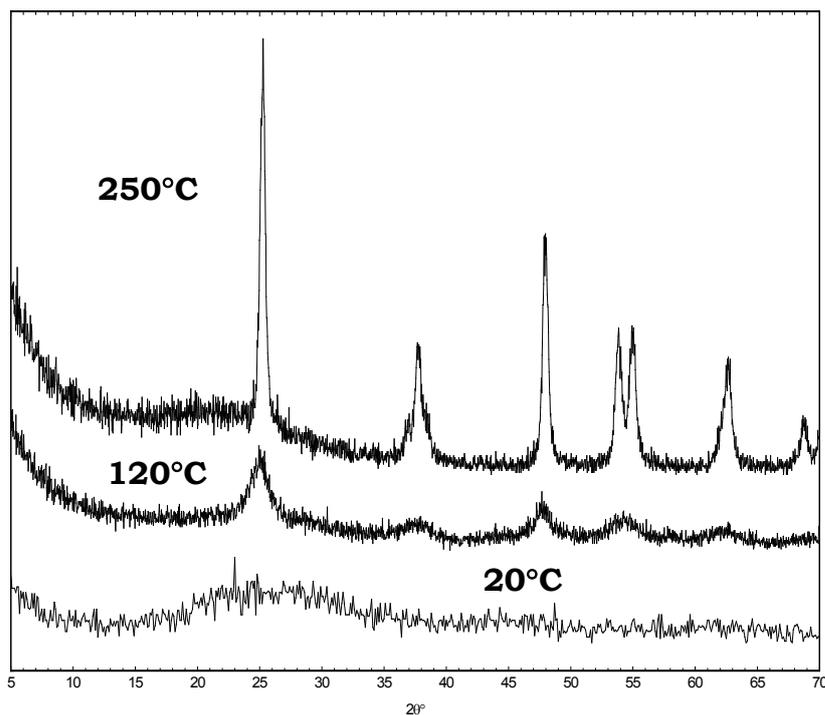


Рис.2.3.5. Рентгенограммы образования оксида титана.

Свежеосаждённые гидроксиды титана и циркония получали путём осаждения кислых растворов сульфата титанила и азотнокислого циркония концентрацией 18-19 г/л двенадцати процентным гидроксидом аммония до pH 7-7,5. Сажу вводили в исходные кислые растворы солей до осаждения в расчёте на оксид металла по соотношению $MO_2 \div C = 1 \div 3-5$. Процесс осаждения проводили при постоянном перемешивании. Полученные суспензии промывали от примесных солей сначала методом декантации, далее остаточные примеси отмывали на фильтре. Осадки гидратированных титана и циркония, осажденные из чистых растворов солей без применения адсорбента имели белый цвет, а полученные с применением сорбента (сажи) были чёрного цвета, те и другие имели аморфную структуру. Сушку проводили на воздухе при комнатной температуре.

Сухие порошкообразные образцы подвергали исследованиям на термоанализаторе Shimadzu DTG – 60/60Н, на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 Aeolos[®], в котором реализована новая концепция капиллярного сопряжения с термогравиметром (ТГ) и приборами синхронного термического анализа (СТА – одновременное измерение ТГ и ДСК).

Измерения удельной поверхности проводили по стандартной методике тепловой десорбции аргона [11]. Микроструктуру образцов изучали с помощью универсального сканирующего электронного микроскопа JSM - 5900LV фирмы JEOL.

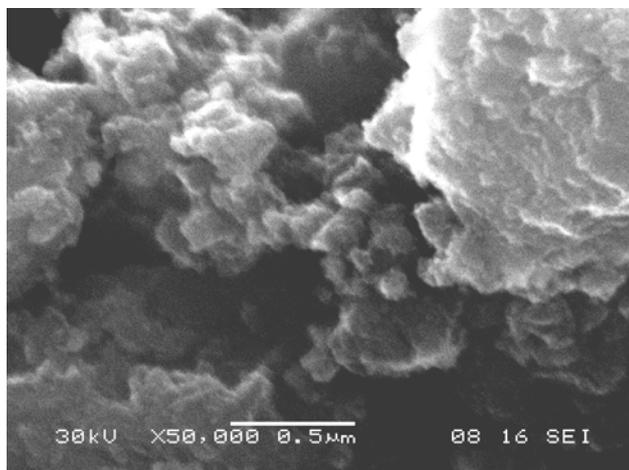


Рис. 2.3.6. Микрофотография оксигидрата титана обработанного азотной кислотой при pH 3.

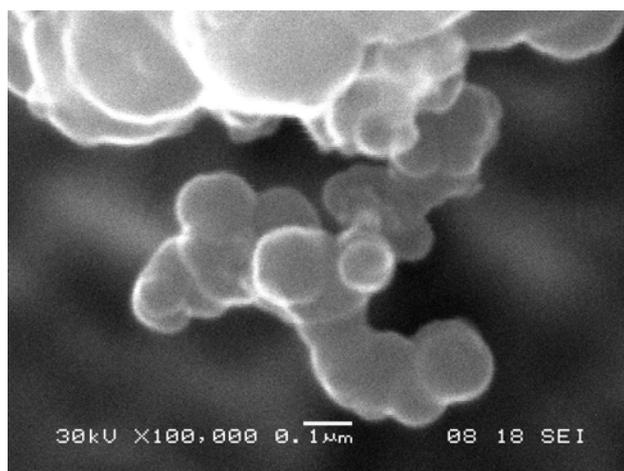


Рис.2.3.7. Микрофотография оксигидрата титана с сажей, полученного в УЗУ-0,25.

Синтезированные образцы оксигидратов титана и циркония с применением различных методов осаждения, химической и термической обработки приведены в таблице 1, которые подвергли исследованиям в термоанализаторе Shimadzu DTG – 60/60Н. В результате были получены термограммы образцов чистых оксигидратов титана и циркония, а также их смесей с сажей, которые приведены на рис.2.3.1. Видно, что характер зависимостей убыли массы и тепловых эффектов подобен для всех образцов не зависимо от состава. Минимальные температуры эндотермического эффекта в процессе дегидратации как для чистой титановой кислоты, так и для адсорбированной на поверхности сажи близки друг к другу и равны 80.07°C, 75.49°C

соответственно. Для чистой циркониевой кислоты (H_2ZrO_3) и её композита 78°C .

Термогравиметрические кривые показывают, что выпадающая при нейтрализации соль начинает распадаться практически при одной и той же температуре, что говорит в пользу одного и того же состава титановой или циркониевой кислоты. В табл. 2.3.2 приведены экспериментальные данные и теоретический расчёт убыли веса во время нагрева и испарения гидратной влаги для гомологического ряда кислот титана и циркония. Видно, что в гомологическом ряду $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ наиболее активно выделяют кристаллизационную воду соединения H_2TiO_3 с псевдокубической структурой и $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с моноклинной структурой при сравнительно одинаковой скорости их нагрева. Рассчитанные результаты для кислот типа H_2MO_3 (Ti, Zr) подтверждаются полученными кривыми убыли веса во время их термолиза на практике.

Термограммы чистого гидрата титана и адсорбированного на саже снятые на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 Aeolos[®] при нагреве до 1000°C , имеют некоторые отличия (рис. 2 а, б). Как видно по кривым DSC образца №1 в начале термолиза в диапазоне температур от 80°C до 200°C наблюдается эндотермический эффект с выделением в газовой фазе большого количества воды и небольшого количества аммиака (рис. 2.3.2 а). Далее происходит плавный переход в экзотермический эффект при температуре 450°C с выделением тепла $84,23$ Дж/г и с последующим продолжительным тепловым эффектом, что связано, видимо, с образованием брукитовой структуры при медленном формировании TiO_2 рутильной модификации. Здесь же отметим, что при нагреве выделение большого количества водяных паров легко объясняется сначала испарением свободной воды, а далее разложением титановой кислоты с выделением гидратной влаги. Содержание паров аммиака в газовой фазе возможно, скорее всего, за счёт частичного замещения протонов водорода титановой кислоты ионами аммиака с образованием соли $(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{-}_x\text{TiO}_3$. Выяснение этого предположения представляет большой интерес, т.к. молекулярный вес H_2O и NH_3 близок друг к другу (18 и 17, соответственно). Хотя на термограмме убыли веса чётко прослеживается присутствие этих двух фаз, и качественная оценка образца при нагреве подтвердила присутствие в газовой фазе аммиака по специфическому запаху и лакмусовому индикатору.

Термограмма гидрата титана с сажей, образец № 4 (рис. 2.3.2 б), практически подобна первому образцу, однако на ней не наблюдается такого яркого теплового эффекта при температуре 450°C , а идет постепенный плавный переход из эндотермического эффекта в экзотермический, что можно объяснить только присутствием сажи. Тепло в образце от частиц титана рассеивается через сажу и поэтому не происходит такого чёткого скачка тепловой энергии.

По данным удельной поверхности титановая кислота H_2TiO_3 , полученная прямым синтезом из чистого сернокислого раствора титана с последующей сушкой на воздухе при комнатной

температуре, показала сравнительно высокую удельную поверхность, при незначительном повышении температуры до 200°C удельная поверхность образцов резко увеличивается с 279 м²/г до 585,1 м²/г. Если посмотреть на электронные микрофотографии этого образца (рис.2.3.3 а, б), то бесформенные рыхлые агломераты исходной соли, состоящие из мелких частиц титановой кислоты, по мере нагревания распадаются на мелкие кристаллиты диоксида титана структуры анатаз шарообразной формы с размером ~ 0,1-0,2 нм, но остаются рыхлыми. Это говорит о том, что идут два основных процесса: первый – распад твёрдой титановой кислоты, а второй – агломерационные процессы их объединения. При температуре 250°C первый процесс затухает, удельная поверхность стабилизируется. Любопытную картину можно наблюдать на микрофотографиях образца, полученного совместным соосаждением титановой соли с ацетиленовой сажей (образец 4, рис.2.3.4). Как видно образцы состоят из агломератов округлой формы, которые в свою очередь формируются из ещё более мелких частиц. Оксигидрат титана, полученный осаждением на инертном носителе, уже при комнатной температуре (20°C) показал высокую удельную поверхность (426,8 м²/г), а при небольшом нагреве до 200°C просто аномально высокую удельную поверхность - 741 м²/г ($S_{уд.}$ сажи 20 м²/г).

Несмотря на полученные высокие результаты, образцы состоят из агломератов ~ 80-200 нм образующегося диоксида титана в результате его адсорбции на поверхности сажи. Можно предположить, что процесс агломерации протекает в два этапа. Первый этап – это собственная агломерация, образующаяся за счёт адсорбции золь друг с другом. Второй этап – вторичная их адсорбция на поверхности инертного носителя (адсорбента). Первый этап является основным фактором образования мелких частиц надтитановой кислоты. Этот этап сильно зависит от pH среды, от температуры, добавок и вязкости раствора. При втором этапе адсорбции на поверхности адсорбента образуется более крупная частица за счёт собственного размера и адсорбированного на его поверхности золь-гель частиц. Этот этап фиксирует золь-гель агломераты и сохраняет их размеры в определённой среде. Процесс агломерации определяется диффузией золь в растворе, чем ниже подвижность золь, тем меньше столкновений золь-гель. При понижении температуры, плотности и концентрации раствора затрудняется встреча частиц гидрата титана. В этом случае конкурентная борьба образования золь-золь→гель идёт с образованием агломерата с инертным носителем в растворе, причём здесь осаждается не только золь, но и образующийся гель (золь-золь, ассоциаты). Поэтому чаще всего в гетерогенном процессе не встречается однообразных по размеру адсорбированных частиц. Не исключено, что распределение этих золь в агломерате зависит от количества частиц золь и способствует образованию разных агломератов, это соответствует иерархии распределения частиц золь в этих агломератах.

При помощи рентгенофазового анализа во время термолиза было установлено образование оксида титана анатазной модификации (рис. 2.3.5), как на чистой соли, так и в присутствии адсорбента. Свежеосаждённые оксигидраты титана ещё подвергали обработке сильными окислителями. Существенно отличается удельная поверхность образца, обработанного азотной кислотой (образец 2, рис. 2.3.6). Видно, что процесс агломерации в образце заметен уже на первом этапе и величина некоторых агломератов превышает 0,5 нм. Однако общая удельная поверхность образца значительно выше $S_{уд}$ исходной гидроокиси титана (обр. № 1) и достигает 348,25 м²/г. Интересные результаты получены при обработке однотипных образцов в перекиси водорода (обр. № 3). В этом случае образование агрегатов титановой кислоты за тот же промежуток времени в сравнении с предыдущими температурами выросло почти на порядок. При этом естественно удельная поверхность уменьшилась ($S_{уд} = 94,6$ м²/г). Хотя во время термолиза, обработанной соли H₂O₂, агломерационные процессы восстанавливаются и происходит увеличение удельной поверхности этого образца до 458,6 м²/г.

Важной особенностью в процессе синтеза наночастиц является присутствие ультразвуковой обработки. Образцы H₂TiO₃/3C, полученные осаждением в ультразвуковой установке УЗУ – 0,25 в присутствии сорбента сажи, имели более высокую удельную поверхность при комнатной температуре 519 м²/г по сравнению с ранее полученными образцами (обр. № 5). Видно, что больших перепадов в величинах удельной поверхности во время термолиза не наблюдается. Данная зависимость даёт ясное представление о том, что ультразвук способствует разрушению агломерационных процессов. Кроме того, в этой серии опытов образцы, полученные на ультразвуковой установке, нагретые до 200°C, состояли в основном из агломерированных круглых частиц, контуры которых чётко просматривались (рис. 2.3.7). Это объясняется более полным и быстрым разложением соли титановой кислоты и, что особенно важно, сопровождается уменьшением объёма (диаметра) агломератов в образце.

Аналогичные исследования были проведены с циркониевой гидроокисью (обр. № 6). Отличительной особенностью образования порошкообразных чистого гидрата циркония и композита H₂ZrO₃/3C были сравнительно большие размеры агломерированных частиц, превышающие агломераты гидроокиси титана в 2-3 раза. Одной из первых причин этого явления считаем увеличение радиуса атомов циркония.

По результатам исследовательской работы были проведены расчёты величин полученных наночастиц в этих агломератах, которые с достаточной точностью посчитали по формуле:

$$r = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{S_{уд} \cdot d},$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность (м²/г), d – удельный вес частицы (см³/г).

Так величина частиц обр. 4, полученного совместным осаждением с сажей при комнатной температуре, равняется 28 нм.

Таким образом в исследовании рассмотрен процесс агломерации оксигидратов титана и частично циркония при осаждении их из кислых растворов солей аммиаком. Установлено, что образующийся аморфный осадок состоит преимущественно из кристаллов титановой кислоты (H_2TiO_3) и происходит частичное замещение атомов водорода в кислоте на ион аммония с образованием титаната аммония $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{2-x}\text{TiO}_3$. Показана неустойчивость кислот титана и циркония, которые начинают распадаться при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ с образованием диоксида титана и воды. В процессе термолиза происходит формирование рыхлых агломератов округлой формы с аномально высокой удельной поверхностью. Как показали исследования, на процесс формирования агломератов и удельную поверхность порошкообразных гидратов влияют способы осаждения (механическое перемешивание, ультразвук), инертные добавки (сажа), обработка сильными окислителями (HNO_3 , H_2O_2) и температура. Установлено, что при повышении температуры от комнатной до 200°C удельная поверхность образцов увеличивается, при 250°C она стабилизируется, а при дальнейшем повышении температуры и увеличении выдержки идёт на спад. Введение инертного сорбента - ацетиленовой сажи и присутствие ультразвука способствует снижению роста агломератов и увеличению удельной поверхности образцов, как для титановых, так и для циркониевых кислот.

Приведены термогравиметрические, рентгеновские и микроструктурные исследования, а также измерения удельной поверхности образцов, которые подтверждают предложенный агломерационный характер процессов их укрупнения. Установлено, что агломерационный процесс предшествует самоорганизации вещества в ультрадисперсном состоянии.

Литература к разделу 2.3.

1. Швейкин Г.П., Штин А.П., Поляков Е.В., Денисова Т.А., Блиновсков Я.Н., Григоров И.Г., Хлебников А.Н. Иерархия размеров частиц гидроксида циркония, осаждённых на поверхность инертного носителя. Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 557-563.
2. Polyakov E.V., Denisova T.A., Grigorov I.G., Shtin A.P. Hierarchy of sizes and sorption selectivity of ultrafine particles of hydrated titania. Int. J. Nanotechnology. 2006. V. 3. № 1. P. 39-46.
3. Николаенко И.В., Штин А.П., Швейкин Г.П. Получение оксидов титана и циркония путем взаимодействия СВЧ излучения с их гидроксидами. Физика экстремальных состояний вещества – 2007, под. ред. Фортова В.Е. Институт проблем химической физики Российской академии наук. Черноголовка. 2007. С. 87-89.

4. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В., Журавлев Н.А., Ковязина С.А., Леонидова О.Н., Хабибуллин Д.Ф., Юрьева Э.И. Синтез и физико-химические свойства метатитановой кислоты. Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. №5. С. 1-10.
5. Feist T.P., Daviest P.K. The soft chemical synteheis of TiO_2 (B) from layered titanates. J. of Solid State Chemistry. 1992. V. 101. P. 275-295.
6. Wang J., Yin S., Sato T. Characterization of $H_2Ti_4O_9$ with high specific surface area prepared by a delamination/reassembling process. Materials Science and Engineering B. 2006. V. 126. P. 53-58.
7. Wang N., Lin H., Li J., Zhang L., Lin C., Li X. Crystalline transition from $H_2Ti_3O_7$ nanotubes to anatase nanocrystallines under low-temperature hydrothermal conditions. J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 11. P. 3504-3566.
8. Wing Z.N., Halloran J.W., Gong X., She W.H., Hoppenjans E., Chappell W.J. Fabrication and properties of an anisotropic TiO_2 dielectric composite. J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 9. P. 2812-1815.
9. Kotani Y., Matsuda A., Tatsumisago M., Minami T., Umezawa T., Kogure T. Formation of anatase nanocrystals in sol-gel derived TiO_2 - SiO_2 thin films with hot water treatment. J. of Sol-Gel Science and Technology. 2000. № 19. P. 585-588.
10. Швейкин Г.П. Получение ультрадисперсных соединений титана карботермическим восстановлением диоксида титана. Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 587-590.
11. ГОСТ 23401-78. Порошки, металлические катализаторы, носители. Определение удельной поверхности. – Введен 22.12.78.

2.4. Синтез ультра- и нанодисперсных порошков WC, WC-Co с применением коллоидно-химических методов

Современные требования к качеству и производительности металлообрабатывающего инструмента диктуют необходимость в разработке новых материалов и прежде всего, на основе карбидов вольфрама с кобальтовой связующей фазой. В последнее время создан ряд новых методов синтеза ультра- и нанодисперсных порошков WC и композитов на основе сплавов WC-Co [1]. Среди этих методов высокоэнергетическое измельчение микронных порошков в шаровой мельнице, позволяющее достигать размеров частиц 10-20 нм [2].

Недостатки методов этой группы - энергоемкость, внесение химических примесей и длительность процесса (сотни часов) при низкой производительности. Кроме того, для производства наноматериала этим способом необходим исходный продукт требуемого фазового и химического

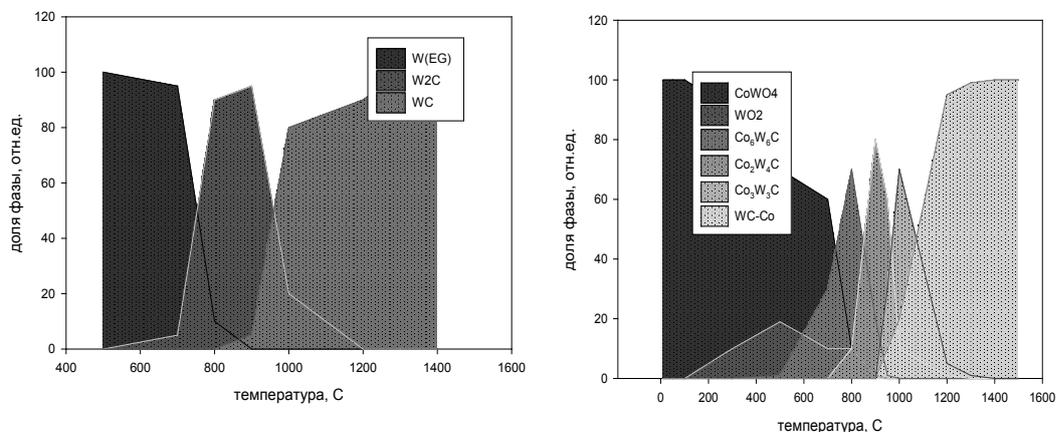


Рис.2.4.1. Температурная зависимость фазовых превращений по реакциям: а - (1) для прекурсора – гликолята вольфрама W(EG); б – (2) для прекурсора – гликолята вольфрама -кобальта WCo(EG).

состава с микронным размером части. Методы распылительной конверсии имеют дело с гомогенными растворами прекурсора (соли вольфрама, вольфрама-кобальта), среднетемпературная обработка которых дает твердый аморфный прекурсор в распылительной камере; сжигание прекурсора в печи в атмосфере углеродсодержащего газа приводит к получению чистых фаз агломерированных наночастиц WC, WC-Co. Этот процесс прошел апробацию в производстве [1, 3]. Достоинствами растворных методов приготовления прекурсора является возможность смешения исходных компонентов твердого сплава в прекурсор на молекулярном уровне и простота введения добавок, частично блокирующих рекристаллизацию наночастиц карбида на стадии высокотемпературного карботермического синтеза [3]. Группа методов синтеза карбида вольфрама по реакции в газовой фазе или плазме является одной из наиболее популярных благодаря технической эффективности и простоте реализации. Эти методы основаны на выполнении термодинамического критерия образования пересыщенной относительно конденсированного карбида вольфрама газовой смеси реагентов – летучих соединений вольфрама, углерода и восстановителя (как правило водорода) [4]. Несмотря на то, что данная система позволяет оперировать с чрезвычайно пересыщенными относительно WC газовыми смесями а значит и дисперсными твердофазными продуктами при низких температурах (например, реакция в системе $WCl_6-CH_4-H_2$ при $400\text{ }^{\circ}C$ дает порошок карбида с размером 40-50 нм, а при $1000\text{ }^{\circ}C$, 80-110 нм), для получения фазово-чистого продукта WC требуется дополнительная высокотемпературная обработка в атмосфере избытка углеводорода [1]; кроме того, данный метод

не годится для прямого получения нанопорошков WC-Co. К недостаткам его относится также чувствительность фазового состава продукта к составу газовой фазы, приводящая к появлению

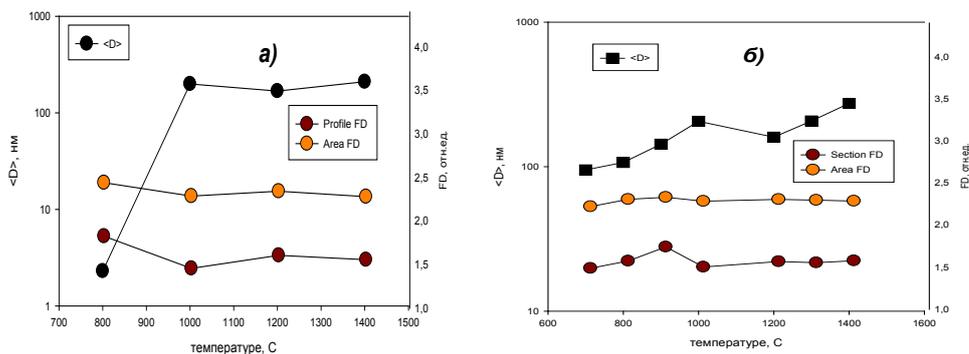


Рис.2.4.2. Изменение размера частиц $\langle D \rangle$ и их фрактальной размерности (FD) в процессе температурного превращения: а) - по реакциям (1), б) - по реакциям (2).

заметных количеств примесей низшего карбида вольфрама и металла в нанопорошке, трудностям сохранения заданного состава газовой смеси, необходимостью удаления избытка свободного углерода из конечного продукта [5]. Использование плазмохимических методов снимает ограничения газофазного синтеза, улучшает гибкость технологической схемы получения нанопорошков WC-Co, но требует введения дополнительной стадии высокотемпературной химической обработки водородом для удаления избыточного углерода из образца, что увеличивает риск рекристаллизации и неконтролируемый рост размера зерен [1,5,6]. Устранение последствий рекристаллизации при термообработке достигают современными методами компактирования нанодисперсных порошков до состояния плотной керамики (жидкофазное спекание, горячее изостатическое прессование, электроимпульсные разновидности методов горячего прессования, высокочастотный индукционный нагрев[1,7,8]). Повышение уровня механических свойств сплавов на основе WC-Co достигается также введением химических добавок модифицирующих микроструктуру сплава, например, азотсодержащих соединений, в частности, карбонитридов металлов IV-V группы [9] или наночастиц сплава того же состава. Что касается последнего приема, то введение в исходную шихту наночастиц WC часто приводит к нарушению однородности распределения зерен по размерам, развитию процессов поро- и трещинообразования и появлению трещин и несплошностей [10].

Необходимость крупномасштабного производства карбида вольфрама WC и твердых сплава на его основе заставляет при разработке методов его получения учитывать не только физико-химическую, но и экономическую мотивацию выбора технологических приемов получения прекурсоров и спеченных карбидов. Обзор современных методов синтеза показывает, что прекурсорный синтез, основанный на использовании коллоидно-химических процессов с участием соединений W, Co и углерода далеко не исчерпал возможностей получения нанопорошков WC-Co

с заданными свойствами, обладая несомненными преимуществами смешения компонентов на молекулярном уровне, возможностям регулирования дисперсности частиц прекурсора и существенной (до 1-1.5 порядков) экономии энергии и времени при производстве сплавов [11]. Учитывая неизбежный для нанообъектов фактор их спонтанного агрегирования [12], образования иерархической структуры размеров [13], именно коллоидно-химический подход в выборе типа прекурсора позволяет заменить спонтанную агрегацию закономерным надмолекулярным структурированием в растворе, что в последующем определит иерархию размеров частиц в конечном продукте. Основой для этого подхода служат явления, сопровождающие агрегирование коллоидных структур при мицеллообразовании в псевдокристаллы [14, 15]. В данном исследовании решалась задача использования явления мицеллообразования для придания определенного размера и структуры частицам прекурсора на стадии его синтеза для получения нано- и ультрадисперсных частиц порошков карбида вольфрама WC и сплава WC-Co заданной дисперсности. Подлежала проверке гипотеза о том, что надмолекулярная структура прекурсора является определяющим фактором формирования аналогичной структуры продукта его термического превращения в отсутствие явлений перекристаллизации.

В работе использованы два способа синтеза WC и W,C,Co-содержащих прекурсоров. Карбид вольфрама синтезировали комбинированным методом контактной коагуляции [16] и полимеризации в системе «гликолят вольфрама – этиленгликоль – сажа» [18]; смесь WC-Co получали из прекурсора путем его полимеризации по методу *N.Pechini* в системе «вольфрамат аммония – соль кобальта – этиленгликоль – лимонная кислота» [17]. Полученный по каждому из приведенных способов образец прекурсора подвергали термообработке в вакуумной печи типа СШВЛ в диапазоне температур 600 - 1400 °С в течение 10 до 60 мин. После экспозиции со скоростью 200 град/мин образцы охлаждали и определяли их физико-химические характеристики методами химического и фазового анализа (рентгеновский дифрактометр MAXima-X XRD-7000 SHIMADZU), электронной микроскопии, локального энергодисперсионного элементного анализа (микроскоп JSM-6390LA JEOL с приставкой JED-2300T) и сканирующей туннельной микроскопии (микроскоп СММ 2000)[19,20]. Фрактальную размерность длины (section FD) и площади (aria FD) объектов анализа определяли с помощью программы к туннельному микроскопу СММ 2000. КР-спектроскопию выполняли на приборе RENISHAW-1000 (длина волны=514.5 нм, Ar⁺-лазер, диапазон химических сдвигов 50–4000 см⁻¹). Для анализа первичных частиц карбидных материалов, получаемых прекурсорным методом, использовали просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100 с ускоряющее напряжение от 80 до 200 кВ и сверхвысоким разрешением по линиям 0.14 нм, по точкам 0.19 нм при 200 кВ. Пробоподготовку для ПЭМ вели на подложках и нанокомпозитной трековой мембраны с покрытием TiN и диаметром пор 2.0 мкм.

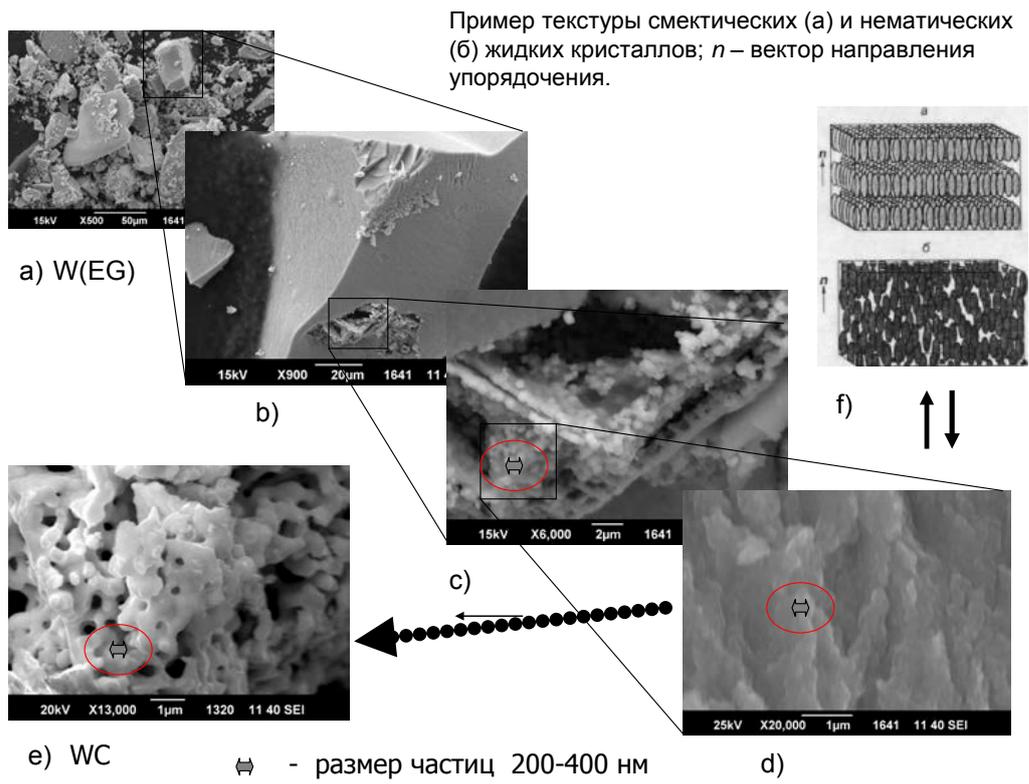


Рис.2.4.3. Эволюция строения прекурсора W(EG) при вакуумно-термической обработке; a-d – детализация структуры прекурсора при 23 0С; e – строение однофазного WC, полученного из «d» по реакции (2) за время 10 мин.; f- типичный вид строения жидких кристаллов нематического и смектического типа [21].

Как видно из рис.2.4.1 эволюция состава и строения промежуточных продуктов разложения прекурсора карбида вольфрама зависит от сорта последнего. Синтез карбида вольфрама с ростом температуры (t) протекает последовательно через разложение прекурсора W(EG) с образованием сначала низшего W_2C , а затем высшего карбида WC по схеме



В процессе превращений (1) изменение химического и фазового состава прекурсора не сопровождается значительным изменением текстуры реагирующих частиц, - фрактальная размерность длины и площади частиц остается неизменной. Однако размер частиц карбида резко увеличивается в интервале температур 800 -1000 0С, рис.2.4.2, что согласуется с литературными данными [2,3].

Введение в прекурсор дополнительно соли кобальта при мольном отношении W:Co=1:1, резко увеличивает число стадий фазообразования. Как видно из диаграммы структурных превращений, рис.3, и результатов РФА общий ход процесса можно выразить последовательностью (2.4.2):

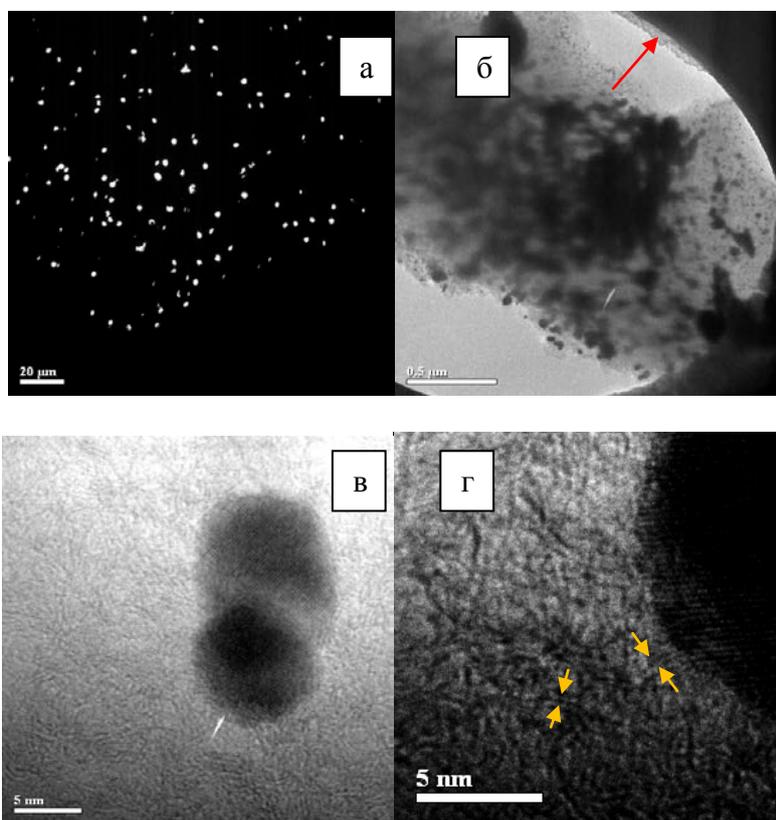
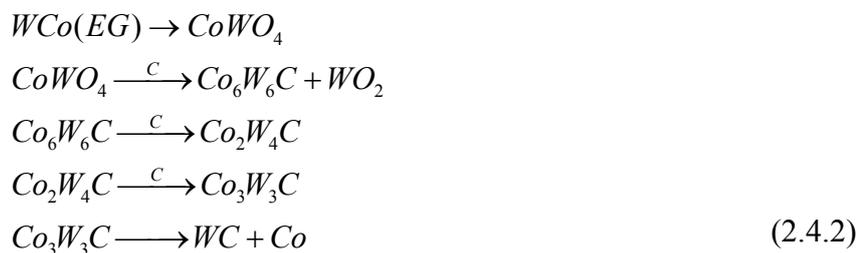


Рис.2.4.4. ПЭМ – изображения частиц карбида вольфрама, полученного прекурсорным методом из гликолятного раствора. Подложка - нанокompозитная трековая мембрана (НКТМ) с порам 2 мкм и покрытием TiN (показано красной стрелкой) [22]. «а» - изображение фрагмента поверхности НКТМ при малом увеличении, белые точки - поры; «б» - фрагмент поры НКТМ с частицей образца WC-C посередине; «в» - наночастицы WC в окружении аморфного углерода; «г» - интерфейс «аморфный углерод – нано-WC, в правом углу – наночастица WC, жёлтым цветом выделен фрагмент углеродной нанотрубки диаметром ~0.5нм.

где промежуточные фазы формируются в температурном интервале 800 до 1000 °C. Также как и в случае синтеза простого карбида вольфрама, в процессе реализации последовательности (2)

сохраняется фрактальная размерность длины и площади частиц прекурсора при одновременном росте размера частиц карбида с температурой, рис.2.4.2.

Причины сохранения строения видны из анализа изменения формы и упаковки частиц прекурсора и его высокотемпературных модификаций методами электронной микроскопии. В качестве примера, на рис.2.4.3 показана текстура частицы прекурсора, полученного из раствора соли вольфрама в этиленгликоле. В соответствие с принятым методом синтеза [17], прекурсор формируется через образование раствора полимера, в котором возникают псевдокристаллы, состоящие из упорядоченных в одном направлении коллоидных частиц соли вольфрама, близких по текстуре жидким кристаллам нематического типа, рис.2.4.3 a-f. Эта текстура с небольшими изменениями сохраняется и в продуктах карботермического синтеза, рис.2.4.3e, причем незначительно изменяется также и средний размер частиц ультрадисперсной фазы $\langle D \rangle$, рис.2.4.2.

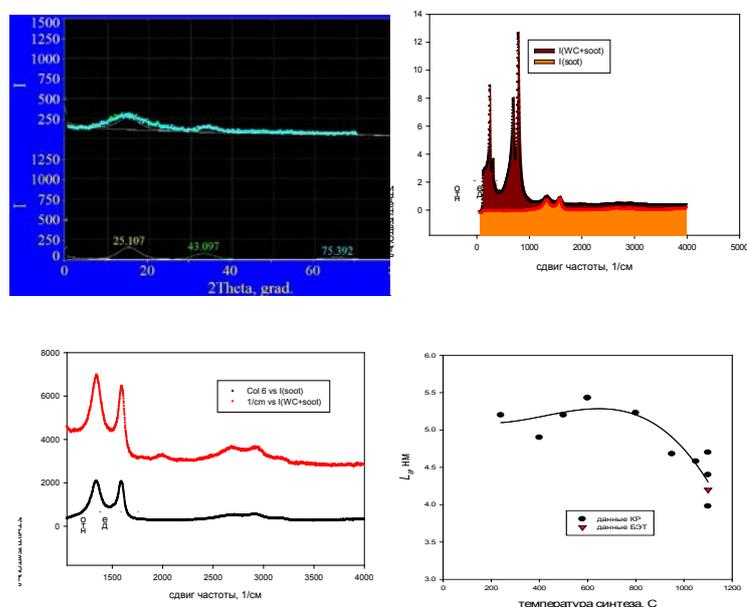


Рис.2.4.5. Дифрактограмма «свободного» углерода, КР-спектры исходного продукта – карбида вольфрама и углеродного остатка («свободный» углерод, или сажа) после химического отделения WC раствором смеси HF+HNO₃. Оценка размера области упорядочения (L_a) в аморфном углероде по данным КР, [24-26].

Исследование морфологии первичных нано-частиц карбида вольфрама, получаемых с небольшим (0.5 -1.0%) избытком свободного углерода, подтвердило результаты сканирующей туннельной микроскопии о иерархической структуре частиц карбидного композита. Агрегаты частиц карбид находятся в композите в окружении частиц весьма высокодисперсного рентгеноаморфного углерода, рис.2.4.4 в, г.

На рентгенограмме «свободного» углерода, полученного после полного удаления карбидной фазы растворением в смеси кипящих $\text{HF}+\text{HNO}_3$ наблюдаются два сильно уширенных пика при $2\theta=25.10^\circ$ (плоскость (002) графита) и 43.0° (плоскость (101) графита), рис.2.4.5, которые характеризуют сильно неупорядоченный и преимущественно 2D-размерный аморфный углерод

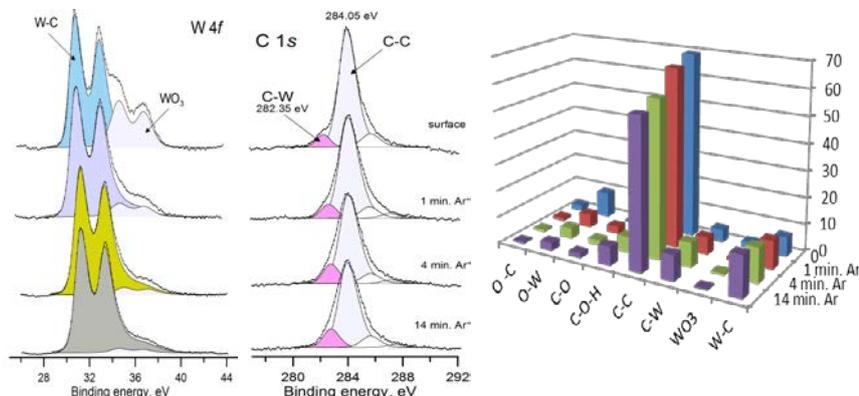


Рис.2.4.6. Слева: Фотоэлектронные спектры W4f-уровня вольфрама порошка *nc*-WC/C: поверхность и после 1, 4 и 14 минут травления пучком Ar^+ . В центре: Фотоэлектронные спектры C1s-углерода и O1s-кислорода порошка *nc*-WC/C: поверхность и после 1, 4 и 14 минут травления пучком Ar^+ . Справа: Оценка содержания атомов W, C и O в разных химических формах в порошке *nc*-WC/C (ат.%). Данные приведены для поверхности и по мере ионного травления верхних слоёв: 1, 4 и 14 минут ионного травления.

[23]. Аморфизированность «свободного» углерода подтверждают данные КР-спектроскопии, рис.2.4.5: наличие в диапазоне $1000 - 1800 \text{ см}^{-1}$ двух уширенных пиков $D(1355 \text{ см}^{-1})$ и $G(1520 \text{ см}^{-1})$, вполне закономерное изменение отношения интенсивностей этих пиков в зависимости от температуры синтеза карбида вольфрама, рис.2.4.5, можно интерпретировать в соответствии с [24] как присутствие в карбиде вольфрама углерода в форме наночастиц - фрагментов деформированных графеновых плоскостей с большим числом разорванных «C-C»-связей и эффективным размером $L_a \sim 4.4I(G)/I(D)$. Из рис.2.4.4.г видно, что аморфизированный углерод представляет собой фрагменты однослойных углеродных нанотрубок диаметром $\sim 0.5 \text{ нм}$ (обозначено стрелками), напоминающих по своей ориентации туго свёрнутый клубок. Особенностью трубок является то, что в местах выхода из наночастицы WC они выглядят как продолжение плоскостей решётки карбида вольфрама. Согласно данным РФЭС-исследования композита WC/C, рис.2.4.6, его основой является углерод в одной из C-C-форм (графитоподобный, алмазоподобный, стеклоуглерод, наноразмерные углеродные частицы и т.д.) и карбид вольфрама WC. Соотношение между этими двумя формами в исследуемом порошке варьируется от 7:1 до 3:1 по мере продвижения от поверхности в объём частиц композита. На поверхности частиц также присутствует оксид WO_3 , его содержание резко снижается в объёме порошка. Это является подтверждением сложной морфологической структуры карбидного композита (см. рис.2.4.2), в

котором частицы карбида покрыты слоями углерода аморфизированного алмазоподобного углерода, представляющего собой дефектные нанотрубки с областью упорядочения ~5 нм. Аморфизация углерода вызвана присутствием привитых к графеновой сетке кислород-содержащих, окисленных форм углерода – «-С-О-», «-С-О-Н», атомарных слоёв оксида вольфрама на частицах карбида, рис.2.4.6. Полученная информация даёт возможность управлять содержанием «свободного» аморфизированного углерода и оксида вольфрама, создаёт основу для получения методами прекурсорного синтеза карбид-углеродных нанокomпозитов с необычным сочетанием свойств тугоплавкого карбида WC и алмазоподобного углерода с повышенной тепло- и электропроводностью, свойственной низкоразмерным формам углерода, подобных графену. Таким образом, приведённые в работе методы синтеза карбида WC и твёрдосплавной смеси WC-Co на основе органико-неорганических прекурсоров позволяют получать исходные для карботермического восстановления материалы с дисперсностью первичных частиц $\langle D \rangle = 5-10$ нм и сложной иерархией размеров. Стадийность процессов карботермического восстановления прекурсора до карбида определяется его исходным составом, коллоидно-химической структурой и слабо влияет на конечный размер получаемых частиц композиций WC и WC-Co. Малая для карботермического синтеза длительность превращения прекурсора в фазу карбида (10-20 мин. при температурах 1100-1200 °C) позволяет считать, что процесс восстановления протекает в кинетическом режиме, что не противоречит нанодисперсной текстуре прекурсора и её слабой зависимости от температуры. Можно полагать, что причиной реализации кинетического режима является самоорганизация прекурсора в коллоидном состоянии, близком к жидким кристаллам нематического типа. «Свободный» углерод в карбиде вольфрама появляется в условиях избытка прекурсора и представляет собой аморфизированный алмазоподобный углерод в виде однослойных нанотрубок, растущих из наночастицы карбида вольфрама. Его присутствие можно контролировать и изменять методами синтеза, что даёт возможность получать либо однофазный нано-карбид вольфрама, либо композитные материалы, сочетающие тугоплавкий карбид и алмазоподобный углерод.

Литература к разделу 2.4

1. Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review.// Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 288–299
2. Porat R, Berger S, Rosen A. Sintering behavior and mechanical properties of nanocrystalline WC/Co. Mater Sci Forum 1996; 225–227(Pt 1):629–34

3. Mcchandlish LE, Seegopaul P. Development and applications of nanostructured tungsten carbide/cobalt powders. In: Proceedings of the 1996 European conference on advances in hard materials, Stockholm; 1996. p. 93–100.
4. Swihart MT. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2003;8(1):127–33.
5. Sohn HY, Ryu T, Choi JW, Hwang KS, Han G, Choi YJ, et al. The chemical vapor synthesis of inorganic nanopowders. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2007;59(12):44–9.
6. Н.И. Борисенко, В.А. Молдавер, А.В. Лебедев, Н.В. Кобзарев. Опыт применения наноразмерных порошков в технологии твердых сплавов. /Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Сборник научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции. 19 –23 августа 2002 г., Томск. М.: МИФИ, 2003, с.180 - 183.
7. Cheng J.P., Agrawal D.K., Kamarneni S. Microwave Processing of WC-Co composites and ferroic titanates. //*Mat. Ses. Innovat*. 1997. 1. 44-52.
8. H. C. Kim, i. J. Shon. Rapid sintering of ultra-fine WC-10 wt% Co by high-frequency induction heating //*Journal Of Materials Science*. 40 (2005) 2849 – 2854
9. Перевислов С.Н., Некрасова О.К., Пантелеев И.Б., Орданьян С.С. Свойства твёрдых сплавов WC-Co-сложный карбонитрид/ *Химия твердого тела, новые материалы*. Тр. Конф. 2009 СевКавГТУ. С.71.
10. А.А. Афанасьев, Н.И. Борисенко, О.Н. Борисенко, В. И. Калмыков, С. А. Рягузов . Изучение влияния нанопорошка карбида вольфрама на структуру твердого сплава ВК8.// *Нанотехника*. 2007, Том Номер 12, С. 64-65
11. Швейкин Г.П., Николаенко И.В. Способ получения ультра-нанодисперсного порошка карбида. Заявка на патент РФ №2009131095. Приоритет от 14.08.2009 г.
12. Губин С.П. Что такое наночастица. Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии. // *Рос. Хим. Журнал*. 2000. Т.44,№6, с.23-31.
13. G.P. Shveikin, E.V. Polyakov, T.A. Denisova, Grigorov I.G., Shtin A.P “Hierarchy of sizes and sorption selectivity of ultrafine particles of hydrated titania” // *Int. J. Nanotechnology*. 2006. Vol. 3, No. 3. P.232-239.
14. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 309 с.
15. D. Mott, Jun Yin, M. Engelhard, Rameshwori Loukrakram, P.Chang, G.Miller, In-Tae Bae, Narayan Chandra Das, Chongmin Wang, Jin Luo, Chuan-Jian Zhong. From Ultrafine Thiolate-Capped Copper Nanoclusters toward Copper Sulfide Nanodiscs: A Thermally Activated Evolution Route // *Chem. Mater.*, Article ASAP, 2009, DOI: 10.1021/cm903038w

16. Nikolaenko I.V., Shveikin G.P. Microwave treatment of H₂WO₄-C composites. XII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, Russian Federation, June 29 – July 3, 2009, p. 292.
17. N. Pechini. Method for preparing lead and alkaline earth titanates and niobates coating method using the same to form a capacitor. US patent No. 3.330.697, 1967
18. Красильников В.Н., Штин А.П., Гырдасова О.И., Швейкин Г.П. Способ получения нановолокон гликолята титана //Заявка на патент С07F 7/28, приоритет 2006. Положительное решение от 20.04.2007.
19. G.P. Shveikin, I.V. Nikolaenko. The Processing of Leucoxene Concentrate and Obtaining of Products and Materials on its Basis //Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2009, Vol. 43, No. 4, pp. 553–562.
20. A.N. Ermakov, I.V. Misharina, O.N. Ermakova, A.V. Bagazeev, I.G. Grigorov, V.G. Pushin, Yu.G. Zainulin, Yu.A. Kotov, G.P. Shveikin. A Circular Structure in Titanium Carbonitride–Titanium Nickelide Alloys with Alumina Additives //Doklady Chemistry, 2008, Vol. 419, Part 1, pp. 50–53.
21. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. С. 288-305
22. Н.А.Хлебников, Е.В. Поляков, С.В. Борисов, О.П. Шепатковский, И.Г. Григоров, М.В. Кузнецов, С.В. Смирнов, П.П. Матафонов. Модифицирование трековых мембран нанесением неорганических покрытий методом ионно-плазменного напыления. // Серия Критические технологии. Мембраны., 2010. № 2(46), с. 15-24.
23. Bysrzevski M., Rummeli M.H., Gemming T., Lange H., Hoczko A. Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles. //New Carbon Materials. 2010. V. 25. Issue 1., p.1-8
24. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. //Material Science and Engineering. Reports: A Rev. Journal.2002. V. R37, p.129-281.
25. Tuinstra and Koenig, J. Chem Phys. 53, 1126;
26. Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus // Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. Wiley-VCH, 2011;

2.5. Твёрдорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Физическое обоснование

Вопросы физико-химической природы реакционной способности тугоплавких фаз

внедрения. В работе обсуждается дискуссионный вопрос о природе тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – кубических (типа NaCl) карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп.

Приводится ряд физических аргументов в пользу представления о твёрдорастворной природе

ТФВ, об определяющей роли в них состояния Ме-Ме-связей, формирующих металлический каркас решетки. Сформулированы основные положения феноменологической модели, непротиворечиво описывающей природу ТФВ, характер существующих в них Ме-Ме- и Ме-Х-связей, их относительную прочность и закономерности изменения с составом.

Кубические (типа NaCl) тугоплавкие фазы внедрения (ТФВ) - своеобразный и во многих отношениях уникальный класс веществ, к которым относятся карбиды и нитриды переходных металлов IV, V групп [1-6]. Отличительной особенностью ТФВ является *метастабильность* при нормальных условиях [7], обусловленная конкуренцией существующих в них межатомных связей [8-11]. Следствием этого обстоятельства является необычное сочетание физических свойств ТФВ, характерных одновременно для *переходных металлов* (высокие электро- и теплопроводность, сравнимые по величине с чистыми металлами, заметная пластичность уже при $T \sim 0,3T_{пл}$), *ковалентных веществ* (высокие, порядка 3000К, температуры плавления и большая, порядка 30 ГПа, твердость при нормальных условиях) и *ионных соединений* (высокие, порядка сотен кДж/моль, энтальпии образования, сопоставимые по величине с NaCl).

Неудивительно поэтому, что, несмотря на многолетние поиски корреляций между составом, структурой и свойствами ТФВ, на большое число исследований их электронного строения, природа ТФВ не поддается пока однозначной расшифровке. Общепринятым считается лишь положение о том, что основной вклад в энергию решётки ТФВ вносят два вида межатомных связей: металл-неметалл (Ме-Х) и металл-металл (Ме-Ме). Что касается вопросов о характере и относительной значимости этих связей, о закономерностях их изменения с составом, то все они остаются дискуссионными.

Неясность фундаментального вопроса о природе ТФВ предопределяет, в свою очередь, противоречивость представлений о взаимосвязи их состава, структуры и свойств. Отсюда трудности, связанные с интерпретацией концентрационных зависимостей свойств ТФВ, сложности с разработкой, получением и применением материалов на их основе.

Цель настоящей статьи – проанализировать основные результаты исследований взаимосвязи состава, структуры и физических свойств ТФВ, выяснить общие закономерности её проявления и обосновать справедливость представления о ТФВ как специфических твердых растворах.

Существующее представление о природе ТФВ. Согласно современным квантовохимическим представлениям [12-16] ТФВ являются по своей природе *химическими соединениями*, уникальные прочностные свойства которых определяются наличием в них сильных, преимущественно ковалентных Ме-Х-связей pd_{σ} -типа (рис. 2.5.1, а), дополнительно упрочненных относительно слабыми Ме-Х-связями pd_{π} -типа (рис. 2.5.1, б). Что касается Ме-Ме-связей dd_{σ} -типа (рис. 2.5.1, с), то их вклад в общую энергию решетки ТФВ считается либо пренебрежимо малым (карбиды

$\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$), либо небольшим по сравнению с вкладом Me-X -связей (карбиды $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$ и нитриды $\text{Me}^{\text{IV,V}}\text{N}$).

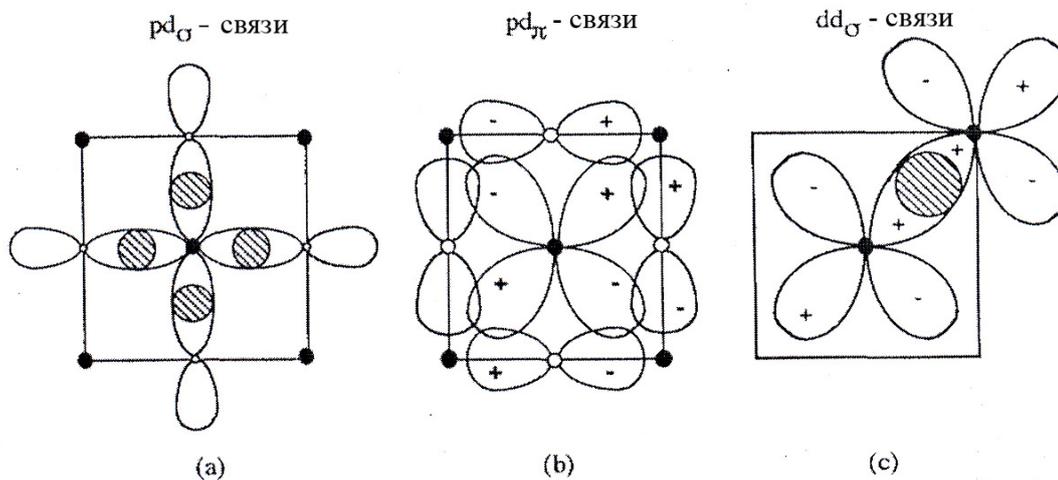


Рис. 2.5.1. Схематическое изображение межатомных связей в ТФВ (плоскость (100), атом металла – в центре) [17]

Такая интерпретация природы ТФВ, характера и относительной значимости существующих в них Me-X - и Me-Me -связей вызывает серьёзные возражения. Она плохо согласуется как с особенностями структуры и строением диаграмм состояния ТФВ, так и с их термодинамическими и физическими свойствами. Проиллюстрируем сказанное на ряде конкретных примеров.

Состав, структура и термодинамические свойства ТФВ. Общее представление о кристаллической структуре и строении диаграмм состояния ТФВ дают рис. 2.5.2 и 2.5.3, на которых в качестве примера приведены соответствующие данные для карбида титана. Из представленных данных видно, что со структурной точки зрения ТФВ являются *твёрдыми растворами* атомов неметалла в октамеждоузлиях ГЦК-решетки металла.

Об этом свидетельствуют, в частности:

- ведущая роль размерного фактора при образовании ТФВ (возможность размещения атомов неметалла в октамеждоузлиях ГЦК-решётки металла определяется, за немногими исключениями, известным правилом Хэгга: $0,41 \leq R_X/R_{\text{Me}} \leq 0,59$);
- наличие очень широких областей гомогенности (до 50, а при определённых условиях и до 75% октамеждоузлий, доступных для атомов неметалла в решётке ТФВ, могут быть вакантными);
- метастабильность ТФВ (при температурах ниже $\sim 1000\text{K}$ они претерпевают распад или упорядочение, как и обычные твёрдые растворы).

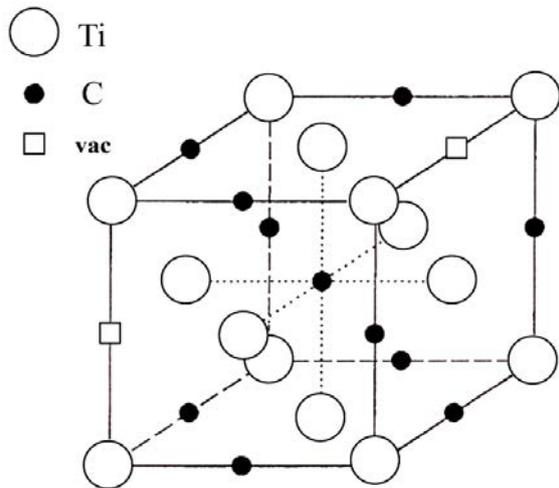


Рис.2.5.2. Кристаллическая структура карбида титана.

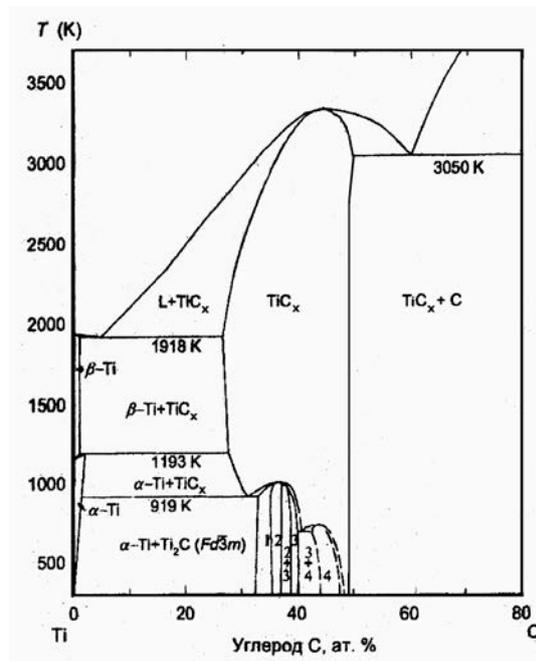


Рис. 2.5.3. Диаграмма состояния системы Ti - C [18]

Хорошо согласуются с твёрдорастворной природой ТФВ и их термодинамические свойства, в частности, парциальные термодинамические характеристики компонентов ТФВ [19-27]. Это хорошо видно на рис. 2.5.4, где в качестве примера приведены концентрационные зависимости активностей титана и углерода в карбиде TiC_x [21,23].

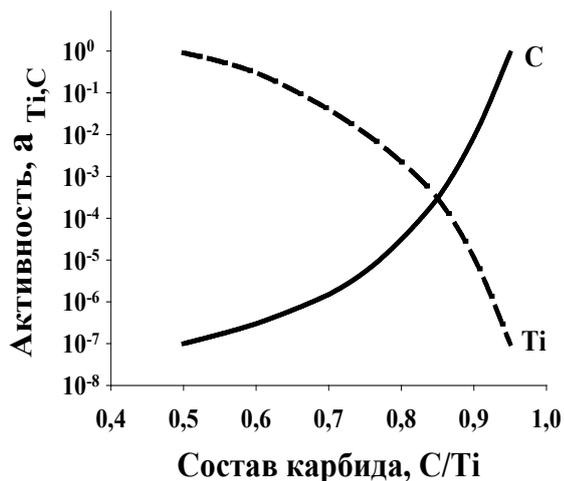


Рис 2.5.4. Концентрационные зависимости активностей компонентов в TiC_x [21,23]

Очень большое (до 7 порядков величины) различие в активностях углерода и титана в TiC_x (при $x \rightarrow 1$) свидетельствует о сравнительной слабости Ti-C-связей и, следовательно, об относительной автономности соответствующих подрешеток.

Физические свойства ТФВ. Твёрдорастворная природа ТФВ, структурообразующая роль в них Ме-Ме-связей подтверждается и результатами исследований их различных физических свойств:

1. По данным прецизионных дифракционных исследований [28-31] электронная плотность на атомах металла в TiC и TiN смещена в направлении $\langle 110 \rangle$, т.е. в направлении ближайших атомов металла (формируются сильные, преимущественно ковалентные Ме-Ме-связи dd-типа). В направлении же $\langle 100 \rangle$, т.е. в направлении ближайших атомов неметалла, такой деформации нет. Близким к сферическому остается и распределение электронной плотности на атомах неметалла. Таким образом, существование Ме-X-связей pd_σ -типа в ТФВ экспериментально не подтверждается.

2. Вывод об отсутствии в ТФВ гибридных Ме-X-связей pd_σ -типа вполне закономерен с точки зрения современной теории металлической связи [32]. В этой теории, в частности, обосновывается положение о том, что традиционный, почти канонизированный выбор d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -функций (как результат снятия вырождения d-уровня в октаэдрическом поле) является произвольным и физически неоправданным. Такой выбор, подчеркивает автор, формально допустим лишь для атома водорода и водородоподобных атомов, но совершенно неприемлем для атомов переходных металлов. Действительно, d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали являются, во-первых, самыми невыгодными с энергетической точки зрения, поскольку в максимальной степени экранируются от ядра нижележащими, полностью заполненными p_x -, p_y - и p_z -орбиталями той же симметрии. Во-вторых, их образование запрещено принципом Паули, т.к. d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали и полностью занятые электронами p_x -, p_y - и p_z -орбитали вынуждены были бы занимать один и тот же объем (их орбитальные радиусы практически одинаковы). В [32] показано, что наиболее энергетически выгодными для формирования Me_{eg} -состояний в переходных металлах являются $d_{x,y,z}$ -орбитали, направленные вдоль объемных диагоналей куба (направления $\langle 111 \rangle$), которые максимально удалены от заполненных p_x -, p_y - и p_z -орбиталей. На основе разработанного автором [32] подхода объяснен механизм формирования известных структур переходных металлов и интерпретирована экспериментально наблюдаемая последовательность их полиморфных превращений. Анализируя возможные механизмы образования кубических (типа NaCl) карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп, автор цитируемой монографии приходит к выводу об отсутствии в них условий, необходимых для образования Ме-X-связей pd_σ -типа.

3. Обычно считается, что образование взаимно ортогональных Ме-X-связей pd_σ -типа обуславливает само существование структуры типа NaCl. Последняя, однако, может быть стабильной и при отсутствии таких связей. Известно, например, что при последовательном переходе $Y_2C \rightarrow YC \rightarrow YC_2$, $UC \rightarrow UC_2$ или $\alpha-Th \rightarrow ThC \rightarrow ThC_2$ атомы углерода занимают октаэдрические междоузлия ГЦК-решетки металла сначала по одному, затем, по мере ее расширения, как по одному, так и парами (C_2) и, наконец, только парами [5]. Возможность

непрерывного перехода от структуры типа NaCl к структуре типа KCN свидетельствует об определяющей роли плотности упаковки атомов металла в образовании структуры ТФВ и, следовательно, о твердорастворной природе этих веществ.

4. А. А. Смирновым [33-35] развита атомная теория сплавов внедрения, успешно описывающая особенности концентрационных зависимостей ряда их свойств. В основе этой теории лежит положение о доминирующей роли в ТФВ сильных Ме-Ме-связей. Теория объясняет, в частности, явление концентрационного полиморфизма при переходе от первичных твердых растворов внедрения к фазам внедрения и экспериментально наблюдаемое уменьшение периода решетки карбидов $Me^{IV}C_{\sim 0,85}$ с приближением их состава к стехиометрии.

5. В работе [14] сделан вывод о том, что изменение энергии Ме-Ме-связей в ряду карбидов первого переходного периода подобно таковому в соответствующих чистых металлах. В исследовании [10] методами теории функционала плотности состояний установлено существование в карбиде и нитриде титана не только Ме-Ме- и Ме-Х-связей, но и прямых Х-Х-связей pp_{σ} - типа.

6. В диссертации В. Ф. Литвиненко [36] изучены закономерности изменения энтальпии образования и теплоемкости нитридов переходных металлов IV, V групп в области их гомогенности. Установлено, что с уменьшением содержания азота в MeN_z подрешетка металла «размягчается» (прочность Ме-Ме-связей снижается), а подрешетка азота становится все более «жесткой» (прочность Ме-N-связей растет).

7. В работе [37] путем высокоэнергетического размола в атриторе получен металлический титан с метастабильной ГЦК-структурой. Примечателен тот факт, что параметры решетки ГЦК-титана и близкого к стехиометрии карбида титана близки по величине (0,435 и 0,433 нм, соответственно). В этой же статье приводятся сведения о получении тем же способом метастабильных ГЦК-модификаций циркония и ниобия.

8. Анализ, проведенный автором [38], показал, что угловые зависимости модуля всестороннего сжатия от межатомных расстояний одинаковы для переходных металлов IV, V групп и их карбидов. При этом они существенно отличаются от аналогичных зависимостей, характерных для обычных металлических, ионных и ковалентных веществ (рис. 2.5.5).

9. Известно [39-42], что параметры диффузионно-контролируемых процессов, таких как гомогенизирующий отжиг, спекание, вязкое течение и т.п., в ТФВ и соответствующих переходных металлах при одинаковых гомологических температурах практически совпадают. При этом они существенно отличаются от параметров аналогичных процессов в веществах с преимущественно ковалентными связями (типа SiC).

10. В работах [43,44] установлено, что коэффициенты теплового давления (произведение модуля объемного сжатия на коэффициент термического расширения) и постоянные Грюнайзена для ТФВ

и переходных металлов с ГЦК-решеткой близки по величине. Анализ полученных результатов позволил авторам сделать вывод о том, что основные физические свойства близких к стехиометрии карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп определяют сильные Ме-Ме-связи.

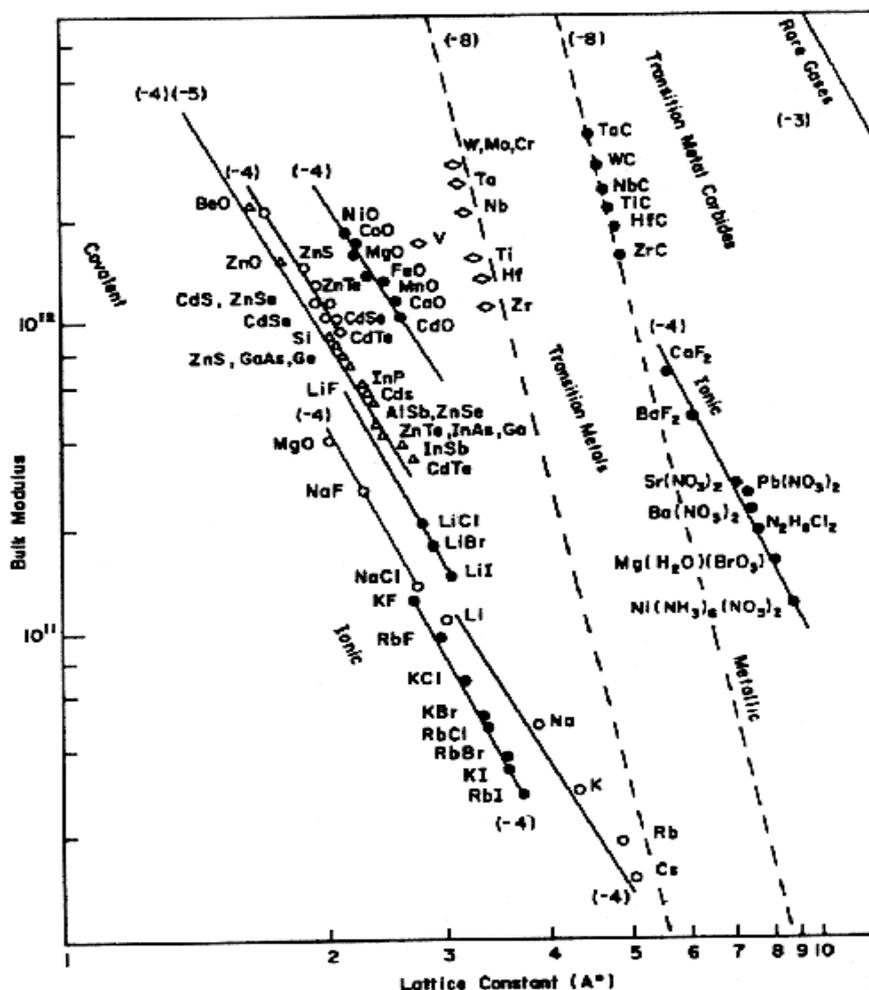


Рис 2.5.5. Зависимость модуля всестороннего сжатия от параметра решётки вещества [38].

11. По данным нейтронографического исследования [45] среднеквадратичные смещения атомов титана в карбиде $TiC_{0,97}$ ($0,048 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем в нитриде $TiN_{0,97}$ ($0,078 \text{ \AA}$). И наоборот, среднеквадратичные смещения атомов углерода в карбиде $TiC_{0,97}$ ($0,115 \text{ \AA}$) заметно больше, чем атомов азота в нитриде $TiN_{0,97}$ ($0,100 \text{ \AA}$). Это означает, что прочность Ti-Ti-связей в карбиде $TiC_{0,97}$ выше, чем тех же связей в нитриде $TiN_{0,97}$, а прочность Ti-C-связей в карбиде $TiC_{0,97}$ ниже, чем Ti-N-связей в нитриде $TiN_{0,97}$. Для карбонитридов титана указанные величины имеют промежуточные между карбидом и нитридом значения.

12. Известно [46, 47], что температура перехода «хрупкий – пластичный» для монокристаллического карбида титана близка к 870К ($T \sim 0,25T_{пл}$). Она мало отличается от характеристической температуры деформации обычных переходных металлов ($t^* \sim 0,2T_{пл}$ [48]). Для веществ же с чисто ковалентными связями, таких как алмаз или кремний, эта температура намного выше ($t^* \sim 0,8T_{пл}$ [39,48]). Неудивительно поэтому, что твёрдость карбида титана уже при нагреве до 1070К ($T \sim 0,3T_{пл}$) падает примерно в 5 раз [39,47] и становится ниже не только твёрдости карбидов SiC и WC, но и твёрдости цемента Fe₃C при той же гомологической температуре.

13. В работах [49,50] методом ионной имплантации углерода в металлический титан синтезирована серия однофазных кубических (типа NaCl) карбидов титана TiC_x, где $x = 0,97 \div 0,26$, измерена их микротвёрдость и определены упругие характеристики. Показано, в частности, что изменение коэффициента Пуассона в ряду TiC_{0,97} - TiC_{0,78} - TiC_{0,49} - TiC_{0,26} - Ti удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью. Это обстоятельство указывает на генетическую связь упругих свойств металлического титана и его карбидов.

14. В работе [51] установлено, что низкотемпературные фазовые равновесия в системах ZrC_x-NbC_x и Zr-Nb подобны. Этот факт позволил авторам утверждать, что распад карбидных твердых растворов системы ZrC_x-NbC_x и поверхностная сегрегация ZrC из них генетически связаны с распадом и поверхностной сегрегацией циркония из металлических твердых растворов системы Zr-Nb.

15. В монографии А.И. Китайгородского подчёркивается, что в фазах внедрения “ характер связи внедрённых атомов и атомов металла, строящих каркас решётки, особой роли не играет. На первом плане, как всегда, находится геометрический фактор” ([52], с. 124). “Достаточно запомнить, что нестехиометрические соединения, существующие в некотором интервале концентраций, это – твёрдые растворы” ([52], с.125).

Перечень подобных примеров можно продолжить (их можно найти, например, в монографиях [1-3]). Но и приведённых, на наш взгляд, вполне достаточно, чтобы убедиться в неадекватности современных теоретических представлений о природе ТФВ.

В заключение проведённого рассмотрения сформулируем основные положения нового модельного представления, качественно верно и непротиворечиво описывающие твёрдорастворную природу ТФВ, характер существующих в них Ме-Х- и Ме-Ме-связей, их относительную прочность и закономерности изменения с составом:

1. В ТФВ, близких по составу к стехиометрии, Ме-Ме-связи являются определяющими. Они имеют ковалентно-металлический характер и значительно превосходят по прочности конкурирующие с ними ионно-ковалентные Ме-Х-связи (относительной слабости последних способствует, по-видимому, появление в таких ТФВ прямых Х-Х-связей [9,10]).

2. При отклонении состава ТФВ от стехиометрии прочность Ме-Ме-связей уменьшается (снижается степень их ковалентности, растёт степень металличности), а прочность остающихся Ме-Х-связей увеличивается (растет степень их ковалентности, снижается степень ионности). В ТФВ, близких по составу к $MeX_{0,85\pm 0,05}$ ($X = C, N$), прочностные характеристики Ме-Ме - и Ме-Х-связей становятся соизмеримыми (этим составам ТФВ соответствуют, как правило, максимальная температура и конгруэнтный характер плавления).

3. В сильнодефектных ТФВ ведущую роль играют сильные, преимущественно ковалентные Ме-Х-связи, значительно превосходящие по прочности существенно делокализованные Ме-Ме-связи. В этих условиях в ГЦК-решетке металла ТФВ возникают сильные сжимающие напряжения, под влиянием которых расстояния между ближайшими атомами металла вынуждены сокращаться до значений меньших равновесных. В результате ГЦК-решетка металла ТФВ теряет устойчивость. Дестабилизирующее влияние Ме-Х-связей на ГЦК-решетку металла ТФВ проявляется тем сильнее, чем ближе их состав к нижней границе области гомогенности (чем прочнее становятся оставшиеся Ме-Х-связи). Следствием этого обстоятельства является прогрессирующий с составом рост плотности состояний на уровне Ферми и деградация прочностных свойств ТФВ.

С предложенной трактовкой природы ТФВ, характера существующих в них Ме-Х- и Ме-Ме-связей и закономерностей их изменения с составом согласуются практически все основные свойства ТФВ (структурные, термодинамические, физико-механические, теплофизические). В рамках рассмотренного модельного представления получает естественное объяснение и главная отличительная особенность ТФВ - их метастабильность при нормальных условиях.

К сожалению приходится констатировать, что результаты современных (первопринципных) квантовохимических расчетов электронного строения ТФВ не согласуются с твердорастворной природой этих фаз. По нашему мнению, основной недостаток теоретических расчетов (помимо довольно грубых приближений, лежащих в их основе – одноэлектронное, адиабатическое, приближение “полной” энергии) заключается в игнорировании того факта, что кубические (типа NaCl) ТФВ при температурах ниже $\sim 1000K$ в равновесном состоянии не существуют. Указанное обстоятельство делает расчеты электронно-энергетического спектра ТФВ при температуре абсолютного нуля некорректными.

Приведённый анализ взаимосвязи состава, структуры и физических свойств ТФВ показал, что непротиворечивая интерпретация совокупности структурных, термодинамических и физических свойств ТФВ возможна лишь в том случае, если исходить из твёрдорастворной природы этого класса веществ. Предложено модельное представление, качественно верно описывающее природу ТФВ, характер существующих в них Ме-Ме- и Ме-Х-связей, их относительную прочность и закономерности изменения с составом.

Литература к разделу 2.5.

1. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
2. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 294 с.
3. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
4. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
5. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. М.: Металлургия, 1988. 319 с.
6. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides // In: Handbook of Ceramic Hard Materials. Ed.R. Riedel. Wiley – VCH: Weinheim, 2000. V.1. P. 202–252.
7. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 856 с.
8. Харламов А. И. Природа химической связи в карбидах и нитридах d-металлов // Теорет. и exper. химия, 1981. Т. 17, №3. С. 515-526.
9. Benco L. Metal-to-metal bonding in transition metal monocarbides and mononitrides // J. Solid State Chemistry, 1997. V. 128. P. 121-129.
10. Ruberto C., Vojvodic A., Lundqvist B. I. Nature of chemisorption on titanium carbide and nitride. // Surf. Science, 2006. V. 600, №8. P. 1612-1618.
11. Fang L., Wang L., Gong J., Dai H., Miao D. First-principles study of bulk and (001) surface of TiC // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010. V. 20. P. 857-862.
12. Ивановский А. Л., Жуков В. П., Губанов В. А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М.: Наука, 1990. 224 с.
13. Mizuno M., Tanaka I., Adachi H. Chemical bonding in titanium-metalloid compounds // Phys. Rev. B., 1999. V. 59, № 23. P.15033-15047.
14. Zhang Y., Li J., Zhou L., Xiang S. A theoretical study on the chemical bonding of 3d-transition metal carbides // Solid State Communication, 2002. V. 121. P. 411-416.
15. Yang Y., Lu H., Yu C., Chen J. M. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN // J. Alloys and Compounds, 2009. V. 485. P. 542-547.
16. Li H., Zhang L., Zeng Q. u.a. Structural, elastic and electronic properties of transition metal carbides TMC (TM = Ti, Zr, Hf and Ta) from first- principles calculations // Solid State Communication, 2011. V.151. P. 602-606.
17. Barsoum W. The $Me_{n+1}AX_n$ phase: a new class of solids // Progress Solid State Chem., 2000. V. 28. P. 201-281.

18. Гусев А. И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti – C // Успехи химии, 2002. Т. 71, №6. С. 507-532.
19. Малкин В. И., Покидышев В. С. Термодинамические свойства карбида ванадия // Изв. АН СССР, Металлы, 1969. №2. С. 183-187.
20. Storms E., Calkin B., Yenche A. The Vaporization Behavior of the Defect Carbides. Part I. The Nb - C System // High Temp. Sci., 1969. V. 1. P. 430-455.
21. Малкин В. И., Покидышев В. С. Изучение термодинамических свойств карбида титана в области гомогенности методом э.д.с. // Журн. физ. химии, 1971. Т. 45, №8. С. 2044-2046.
22. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова думка, 1973. 270 с.
23. Загрязкин В. Н., Фивейский Е. В., Панов А. С. Термодинамические свойства монокарбидов переходных металлов IV, V групп // Журн. физ. химии, 1973. Т. 47, №8. С. 1951-1955.
24. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова думка, 1980. 284 с.
25. Андриевский Р. А., Хромов Ю. Ф., Свистунова Д. Е., Юркова Р. С. Парциальные термодинамические характеристики нитрида титана // Журн. физ. химии, 1983. Т. 57, №7. С. 1641-1644.
26. Guillermet A. F. Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium – carbon system // J. Alloys and Compounds. 1995. V.217. P. 69-89.
27. Wang W. E. Partial thermodynamic properties of the Ti-N system // J. Alloys and Compounds. 1996. V. 233. P. 89-95.
28. Valdova V., Čapková P. X-ray diffraction study of charge distribution in titanium carbide // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 81. P. 203-208.
29. Field D. W. Electron transfer and thermal vibration parameters in titanium nitride: An X-ray diffraction study // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 123. P. 479-483.
30. Field D. W. Electron transfer and thermal vibration parameters in titanium carbide: An X-ray diffraction study // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 143. P. 87-90.
31. Lowther J. E., Andriotis A. Directionality of the metallic bonding in titanium carbide // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48, № 8. P. 713-717.
32. Григорович В. К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. 296 с.
33. Смирнов А. А. Теория вакансий в сплавах внедрения // Металлофизика, 1991. Т. 13, № 9. С. 40-44.
34. Бобырь А. М., Бугаев В. Н., Смирнов А. А. Теория вакансионно - стимулированного концентрационного полиморфизма в сплавах внедрения // Металлофизика, 1991. Т. 13, № 11. С. 26-30.

35. Смирнов А. А. Теория самодиффузии атомов металла в сплавах внедрения // *Металлофизика*, 1992. Т. 14, №2. С. 3-5.
36. Литвиненко В. Ф. Исследование термодинамических свойств нитридов переходных металлов IV-V групп в области гомогенности при высоких температурах // Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИПМ АН УССР. 1980. 161 с.
37. Manna I., Chattopadhyay P. P., Nandi P., Banhart F., Fecht H.J. Formation of face-centered-cubic titanium by mechanical attrition // *J. Appl. Phys.*, 2003. V. 93, №3. P. 1520-1524.
38. Siegel E. d-bandwidth contraction upon metalloid formation: a resolution of the bonding controversy in transition metal carbides, nitrides and borides // *Semiconductors and Insulators*. 1979. V. 5. P. 47-60.
39. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1975. 315 с.
40. Андриевский Р. А. Особенности спекания ультрадисперсных порошков веществ с ковалентной связью // В сб.: *Свойства и применение дисперсных порошков*. Киев: Наукова думка, 1986. С. 138-143.
41. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989. 368 с.
42. Андриевский Р. А. О температуре плавления тугоплавких соединений // *Тугоплавкие соединения. Получение, структура, свойства, применение*. Киев: Наукова думка, 1991. С. 54-61.
43. Кипарисов С. С., Нуждин А. А. Тепловое расширение спеченных карбидов титана и циркония в области их гомогенности // *Порошковая металлургия*. 1988. №4. С. 57-61.
44. Нуждин А. А. Применение коэффициента теплового давления при сравнительном рассмотрении кристаллических структур металлов и металлоподобных соединений // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1988. Т. 24, №10. С. 1639-1644.
45. Хидиров И. Нейтронографическое исследование нитридов и нитридогидридов переходных металлов IV группы // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент, 1981. 182 с.
46. Williams W. S., Serbena F. C., Roberts S. G. The brittle/ductile transition in titanium carbide // *V Intern. Conf. Science Hard Materials: Abstracts*. (February 20-24, 1995, Maui, Hawaii). 1995. P. 26-27.
47. Chen C.-H., Xuan Y., Otani S. Temperature and loading time dependence of hardness of LaB_6 , YB_6 and TiC single crystals // *J. Alloys and Comp.*, 2003. V. 350. P. L4-L6.
48. Milman Yu. V., Chugunova S. I., Timofeeva I. I. The resistance of silicon carbide to static and impact local loading // *Intern. J. Impact Engineering*. 2001. V. 26. P. 533-542.
49. Guemaz M., Mosser A., Boudoukha L., Grob J. J., Raiser D., Sens J. C. Ion beam synthesis of non-stoichiometric titanium carbide: composition, structure and nanoindentation studies // *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.*, 1996. V. B111. P. 263-270.

50. Guemmaz M., Mosser A., Ahujab R., Johansson B. Elastic properties of sub-stoichiometric titanium carbides. Comparison of FP-LMTO calculations and experimental results // Solid State Communication. 1999. V. 110. P. 299-303.
51. Ремпель С. В., Ремпель А. А., Гусев А. И. Распад карбидных твердых растворов системы ZrC-NbC и поверхностная сегрегация ZrC / Сб. трудов Межд. симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах», ОМА-2002, Сочи, 4-7 сентября 2002 г. Ростов н/Д.: РГПУ. 2002. С. 63-67.
52. Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М.: Наука, 1983. 283 с.

2.6. Химические основы жидкофазного спекания TiC-и Ti(C,N)-керметов. Закономерности процессов растворения, фазо - и структурообразования в системах TiC-Ni и TiC-Ni/Mo

Основная область применения карбида титана – композиционные материалы инструментального и конструкционного назначения. К ним относятся, прежде всего, вольфрамсодержащие твердые сплавы и керметы [1, 2], а также карбидостали [3], литейные сплавы [4], защитные покрытия [5], наплавочные и сварочные материалы [6, 7]. Поскольку в большинстве этих случаев процесс получения композита непосредственно связан с межфазными явлениями на границе карбид титана–металлический расплав, проблема жидкофазного взаимодействия контактирующих компонентов выступает на первый план.

В литературе достаточно подробно освещены термодинамические (равновесные) аспекты этой проблемы - вопросы совместимости, фазовых равновесий, смачиваемости, растворимости [1,2]. Что касается информации о кинетике и механизме протекания процессов растворения, фазо - и структурообразования, реализующихся при спекании TiC-керметов, о влиянии на эти процессы состава карбидной фазы, то она весьма немногочисленна [8-10]. Между тем, принципиально важным является тот факт, что оптимальное сочетание свойств керметов, в отличие от классических твердых сплавов типа WC-Co, достигается лишь в некотором промежуточном химическом, фазовом и структурном состоянии, далеко от равновесного [11,12]. Поэтому знание закономерностей процессов растворения, фазо - и структурообразования, реализующихся при взаимодействии TiC с расплавами на основе никеля, является необходимым условием успешной разработки соответствующих композитов [11,13].

В настоящей статье излагаются результаты экспериментов, моделирующих процессы растворения, фазо- и структурообразования, протекающие при жидкофазном спекании керметов

типа TiC- Ni и TiC-Ni/Mo. Составы использованных в работе карбидов титана приведены в таблице.

Таблица 2.5.1.

Состав и параметр решетки карбидных фаз титана

Фаза	Химический состав, мас.%					a, Å Δa=±0,001Å
	Me	C _{общ}	C _{своб}	O	N	
TiC _{0,96}	79,9	19,7	0,2	0,1	отс.	4,326
TiC _{0,90}	81,6	18,1	отс	0,1	-	4,327
TiC _{0,85}	82,3	17,5	отс	0,1	-	4,325
TiC _{0,80}	82,8	16,8	отс	0,2	-	4,322
TiC _{0,70}	85,0	14,7	-	0,2	-	4,317
TiC _{0,60}	86,7	12,9	-	0,2	отс	4,310
TiC _{0,52}	88,4	11,2	-	0,3	отс	4,300

Методические особенности экспериментов сводились к следующему.

Горячепрессованные образцы TiC (Ø10мм, h=5мм, пористость 1-3%) приводились в контакт с таблеткой никеля той же формы и размеров. Изотермические отжиги проводились в атмосфере аргона или в вакууме 10⁻² Па в интервале температур 1450-1500°C в течение 0,1÷25 час. После окончания эксперимента образцы разрезались перпендикулярно контактной границе, шлифовались и полировались. Изменение химического состава контактирующих фаз контролировали методами рентгеноспектрального микроанализа (JСХА-733). Для уточнения состава и параметра решетки TiC_x использовали процедуру фазового разделения реагентов (металлическая фаза отделялась от тугоплавкой обработкой образца в горячей соляной кислоте) с последующим химическим и рентгенофазовым анализом карбидной фазы.

Особенности микроструктуры, сформировавшейся в результате взаимодействия карбида с расплавом никеля, изучали методом растровой электронной микроскопии.

Результаты исследования представлены ниже в виде соответствующих химических уравнений и концентрационных зависимостей. Для наглядности и полноты описания, удобства анализа изучаемых процессов использованы следующие условные обозначения:

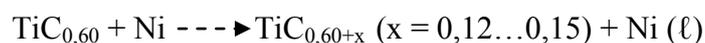
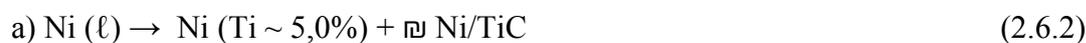
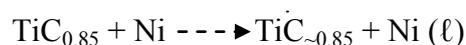
- - - ► преимущественное растворение ТФВ в расплаве;
- кристаллизация расплава при охлаждении системы;
- ↔ взаимная диффузия в структуре типа «ядро-оболочка»;

// - фаза, формирующаяся по механизму растворения - осаждения;

Ni (ℓ) - расплав на основе никеля;

▯ - эвтектика.

Система TiC-Ni. Согласно полученным результатам [8,9] процесс взаимодействия карбида титана с никелем может быть описан следующими реакционными схемами (1450°C, 1 час):



Из представленных данных видно, что если состав карбида титана близок к стехиометрическому, в расплав преимущественно переходит углерод, а если далек – то титан.

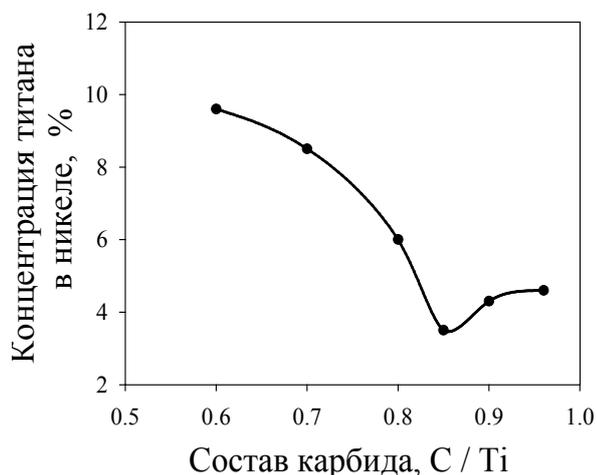


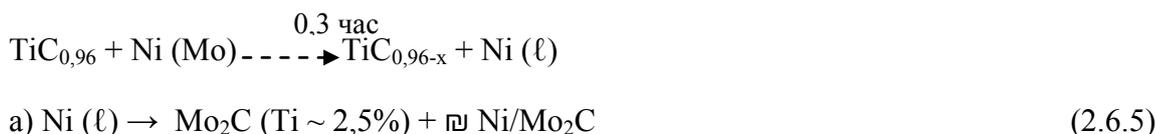
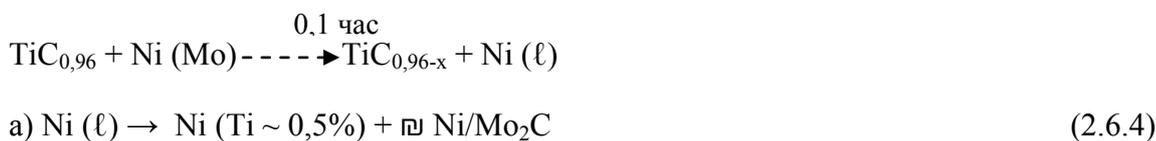
Рис. 2.6.1. Влияние состава карбида титана на относительную скорость растворения в никеле: TiC_x / Ni , 1450°C, 0,5 час

Карбид $\text{TiC}_{0,85}$ растворяется в никеле конгруэнтно, т.е. без заметного изменения состава (реакция 2). Скорость его растворения является минимальной среди изученных составов (рис. 2.6.1).

Важно отметить, что в системе $TiC_{0,96}-Ni$, несмотря на преимущественное растворение углерода в расплаве, состав первично кристаллизующегося карбида близок к $TiC_{0,7}$ ($a = 4,318 \text{ \AA}$). При этом в металлической фазе присутствует $\sim 0,5\%$ свободного углерода. Эти факты свидетельствуют о неквазибинарности рассматриваемой системы.

Система $TiC-Ni/Mo$. Подавляющее большинство керметов содержат в своем составе молибден – по сути дела единственный металл, улучшающий практически все служебные свойства исходной композиции $TiC-Ni$ [14]. В присутствии молибдена качественно изменяется механизм процессов фазо- и структурообразования в рассматриваемой системе.

Начальный этап взаимодействия компонентов в этой системе, как и в системе $TiC-Ni$, характеризуется преимущественным растворением углерода карбидной фазы в расплаве. Поэтому при охлаждении композиции из расплава кристаллизуются только первичные и эвтектические выделения фаз на основе гексагонального карбида Mo_2C :



При более продолжительном взаимодействии, когда в расплаве достигается предельное произведение активностей титана, углерода и молибдена, определяемое соотношением [15]

$$\Delta G_{Ti_{1-n}Mo_nC_x} = RT \ln a_{Ti}^{1-n} * a_{Mo}^n * a_C^x,$$

в нем начинают формироваться кристаллы кубической (типа NaCl) фазы, близкой по составу к $Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_x$ (K-фаза). Вдали от границы раздела они образуются автономно по механизму растворения-выделения. Так как плотность частиц K-фазы ниже плотности расплава, они всплывают и скапливаются на его свободной поверхности. Вблизи контактной границы K-фаза выпадает непосредственно на зернах карбида титана по механизму растворения-осаждения (рис.2.6.2, реакция 2.6.6):

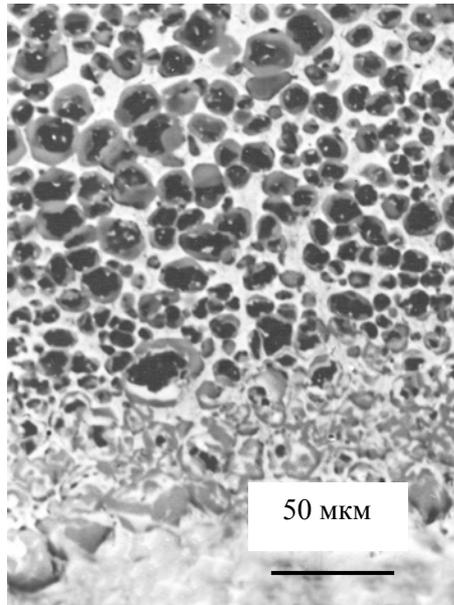
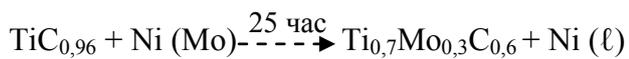


Рис. 2.6.2. Микроструктура области контактного взаимодействия: $TiC_{0,96} / Ni-Mo$, 1450°C, 0,5 час



В результате осаждения К-фазы на зернах исходного карбида появляется радиальный градиент концентраций титана, молибдена и углерода, который является движущей силой диффузии, направленной в сторону выравнивания их составов:



Важно отметить, что выравнивание концентраций элементов происходит в первую очередь по углероду (реакция 2.6.7, рис.2.6.3).

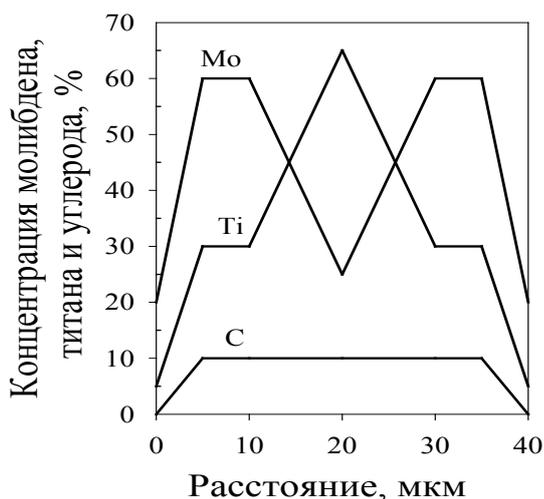


Рис. 2.6.3. Распределение элементов по сечению зерна TiC, покрытому K-фазой:
TiC_{0,96}/ Ni-25%Mo, 1450°C, 1 час

На стадии нестационарного растворения, когда составы твердой и жидкой фаз меняются со временем, атомное отношение C/Ti в K-фазе больше единицы. Поэтому по мере её выделения количество растворенного в расплаве углерода снижается. Уменьшение концентрации углерода в расплаве вызывает, в свою очередь, рост содержания титана. Этот процесс протекает тем быстрее, чем выше концентрация молибдена в исходном расплаве и больше образуется K-фазы (рис. 2.6.4). Соответственно растет и концентрация растворенного титана в металлической фазе (рис.2.6.5, кривая 1).

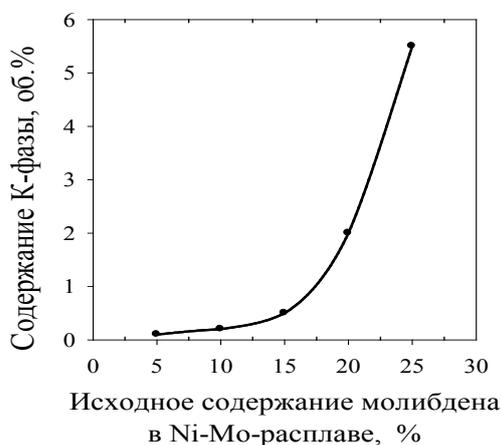


Рис. 2.6.4. Зависимость объема K-фазы от исходного содержания молибдена в расплаве:
TiC_{0,96}/ Ni-Mo, 1450°C, 1 час



Рис. 2.6.5. Зависимость концентрации титана в металлической фазе от исходного содержания молибдена в расплаве:
TiC_{0,96}/ Ni-Mo, 1450°C,
1- 1 час; 2 – 25 час

Со временем ($5 \div 25$ час) атомное отношение C/Ti в карбиде TiC_x и К-фазе выравнивается ($C/Ti \sim 0,85$). Стабилизируется на уровне 7% и количество титана, растворенного в никелевой фазе (рис. 2.6.5, кривая 2). Этот момент соответствует переходу процесса образования К-фазы в стационарный режим (рис. 2.6.6).

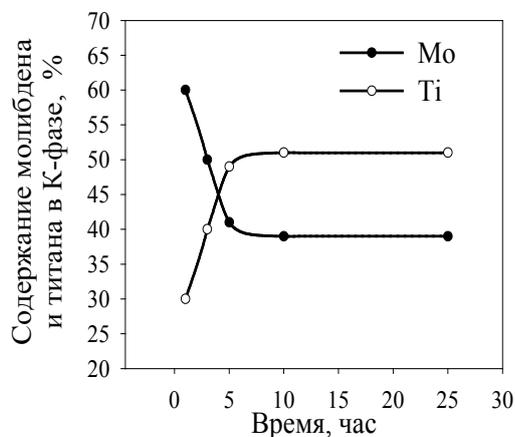


Рис. 2.6. 6. Кинетика изменения состава автономных выделений К-фазы в Ni-Mo-расплаве: $TiC_{0,96} / Ni-25\%Mo, 1450^{\circ}C$

Данные, приведенные на рис. 2.6.7, подтверждают вывод о том, что карбид, близкий по составу к $TiC_{0,85}$, растворяется в Ni-Mo-расплаве конгруэнтно: при $x > 0,85$ в расплав преимущественно переходит углерод, а при $x < 0,85$ – титан.

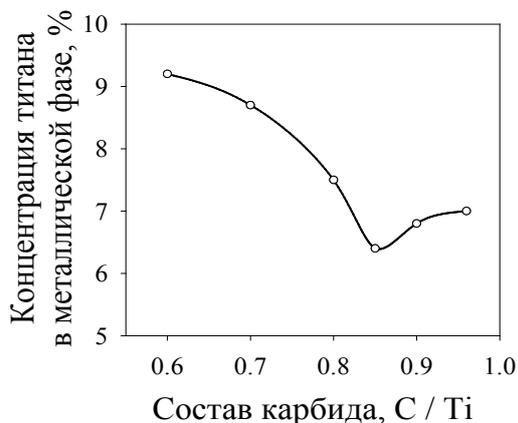


Рис. 2.6.7. Влияние состава карбида титана на относительную скорость растворения в Ni-Mo расплаве: $TiC_x / Ni-25\%Mo, 1450^{\circ}C, 5$ час

Влияние состава исходного карбида титана на состав К-фазы, автономно формирующейся в режиме стационарного растворения, показано на рис. 2.6.8.

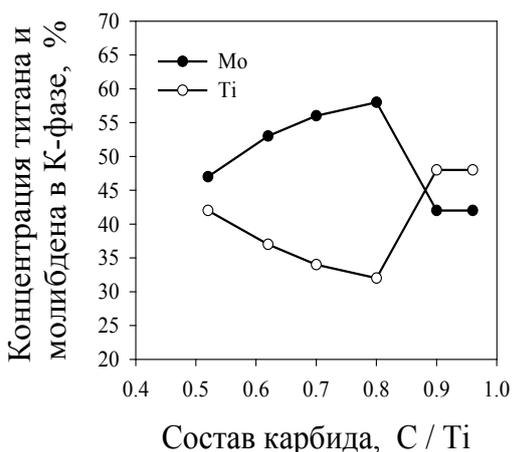


Рис.2.6.8. Зависимость состава К-фазы от состава карбида титана: $TiC_x / Ni-25\%Mo, 1450^{\circ}C, 5$ час

Легко заметить, что аномальный ход этой зависимости в области составов $TiC_{0,8}-TiC_{0,9}$ хорошо коррелирует с аналогичной особенностью на зависимостях скорости перехода титана в металлическую фазу (сравни рис.2.6.1 и 2.6.7). И это естественно, поскольку в основе наблюдаемых аномалий лежит одна и та же причина – существование конгруэнтно растворяющегося карбида, близкого по составу к $TiC_{0,85}$. С химической точки зрения очевидно, что составы, лежащие в области $TiC_{0,85}$, являются наиболее подходящими для использования в качестве основы керметов с Ni-Mo связующей фазой. О правомерности этого вывода свидетельствуют данные работы [16], согласно которым состав сердцевин карбидных зерен в серийном мелкозернистом ($d \sim 1$ мкм) сплаве TiC-Ni-Mo соответствует формуле $TiC_{0,81\pm 0,02}$.

Влияние концентрации молибдена в расплаве на состав автономных выделений К-фазы и ее стабильность во времени проиллюстрированы на рис. 2.6.9. Видно, что зависимость состава К-фазы от исходного состава расплава резко выражена на стадии нестационарного растворения (1÷5 час) и практически отсутствует при переходе к стационарному режиму.

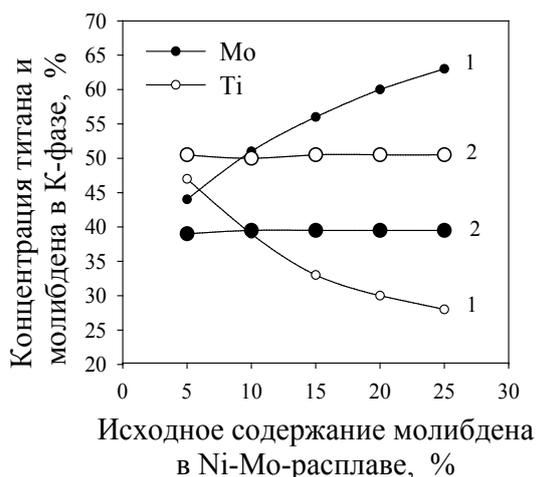
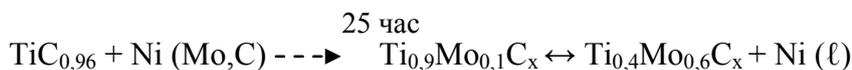
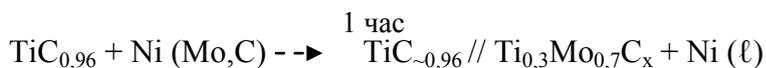


Рис. 2.6.9. Зависимость состава К-фазы от содержания молибдена в расплаве $TiC_{0,96}/Ni-Mo$, $1450^{\circ}C$, 1 - 1 час, 2 - 25 час

Система TiC/Ni-Mo-C. Введение молибдена, сильного карбидообразующего элемента, оказывает значительное влияние на скорость обеднения карбида титана по углероду. Поэтому особый интерес представляет изучение влияния углерода, дополнительно вводимого в систему, на механизм процессов фазо- и структурообразования [17]. Приводимые ниже результаты иллюстрируют потенциальные возможности углерода как стабилизатора состава и структуры зерен рассматриваемой композиции:





Сравнение реакций 2.6.8 и 2.6.10 показывает, что введение 1% углерода в металлическую фазу резко снижает скорость диффузионного выравнивания состава исходного карбида и К-фазы по молибдену. Это означает, что стабильность таких образований (стабильность К-структуры зерен) существенно повышается и, как следствие, снижается общая скорость роста карбидных зерен. Важно отметить, что К-фаза в этом случае содержит максимальное количество молибдена. Его концентрация (~75%) намного превышает предельную растворимость молибдена в TiC даже при более высоких температурах (например, при 2000°C она составляет всего 35 %). С другой стороны, поскольку в процессе спекания керметов концентрация углерода в связующей фазе снижается, то соответственно уменьшается его содержание и в первоначальных выделениях К-фазы. Следовательно, в условиях спекания обычных TiC- керметов возможна ситуация, при которой будет наблюдаться расслоение этой важнейшей составляющей композита.

Таким образом, установлено, что начальная стадия взаимодействия близкого к стехиометрии карбида титана с никелем сводится к преимущественному растворению углерода, а далекого от стехиометрии - металла. Карбид, близкий по составу к $\text{TiC}_{\sim 0,85}$, растворяется в никеле конгруэнтно. Неквазибинарность системы TiC-Ni и инконгруэнтный характер растворения карбида титана в никеле свидетельствует о его твердорастворной природе и, следовательно, об относительной автономности существующих в нём подрешеток титана и углерода.

Установлено, что первичным продуктом взаимодействия в системе TiC/Ni-Mo является гексагональный карбид Mo_2C . При достижении в расплаве предельного произведения активностей титана, углерода и молибдена в нем образуются кристаллы кубической фазы, близкой по составу к $\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{C}$ (К-фаза). Последняя, либо кристаллизуется непосредственно в расплаве, либо осаждается на TiC-зёрнах, формируя структуру типа ядро-оболочка. Диффузионный механизм образования К-фазы (непосредственная диффузия молибдена из расплава в TiC) не реализуется.

Литература к разделу 2.6.

1. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов.- М.: Металлургия, 1976.- 527 с.
2. Панов В.С., Чувилин А.М. Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них.- М.: МИСИС, 2004. - 464 с.
3. Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.Р. Карбидостали.- М.: Металлургия, 1986.- 144 с.
4. Симс Ч., Хагель В. Жаропрочные сплавы.- М.: Металлургия, 1976. -568 с.
5. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия.- М.: Металлургия, 1973.- 400 с.

6. Шеенко И.Н., Орешкин В.Д., Репкин Ю.Д. Современные наплавочные материалы. - Киев: Наукова думка, 1970.- 238 с.
7. Игнатов М.Н. Физикохимия и технология процессов сварки никеля с применением карбидсодержащих материалов: Дис.... д-ра техн. наук. – Пермь: ПГТУ, 1998. -320 с.
8. Жилиев В.А., Федоренко В.В. Сравнительный анализ взаимодействия карбида, карбонитрида и нитрида титана с никелем // В кн.: Тугоплавкие соединения. - Киев: ИПМ АН УССР, 1981. - С. 51-57.
9. Жилиев В.А., Федоренко В.В., Швейкин Г.П. Механизм фазообразования в сплавах на основе карбида и карбонитрида титана. // В кн.: Исследования технологии металлических порошков и спеченных металлов. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. - С. 57-64
10. Wally P., Binder S., Ettmayer P., Lengauer W. Reaction of compact carbonitrides with liquid binder metals // J. Alloys and Compounds. - 1995. - V.230. - №1. - P. 53-57.
11. Moskowitz D., Plummer H.K. Binder - Carbide Phase Interaction in titanium Carbide base System // Proc. Int. Conf. on Science Hard Mater., Jackson, Wyo, 1981. - New York - London, 1983. - P. 299-308.
12. Suzuki H., Hayashi K. and Terada O. Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC–Mo₂C–Ni alloy. // J. Jpn. Inst. Met. – 1981. - V. 35.- №9. - P. 245–273.
13. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Влияние способа получения сплава TiC-Ni-Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры // Порошковая металлургия. – 1989, №8. - С. 47-53.
14. Kiffer R., Ettmayer P., Lux B. Molybdenmetall und Molybdenkarbid in Hartmetallen. // Metall. - 1979. - V. 33. - H. 5. - S. 466-471.
15. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1967. - 279 с.
16. Allison C., Williams W.S. Quantitative electron energy loss spectroscopy of nonstoichiometric titanium carbide // Proc. 2-nd Int. Conf. on Science Hard Mater. (Rhodes, Greece, 1984). - Bristol, Boston: A. Hilger Ltd., 1986. - P. 293-301.
17. Snell O. The effect of carbon content and sintering temperature on structure formation and properties of TiC- 24% Mo -15% Ni alloy. // Planseeberichte für Pulvermetallurgie. - 1974.- Bd. 22. - P. 91-106.

**2.7. Химические основы жидкофазного спекания TiC- и Ti(C,N)-керметов.
Закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в системах
Ti(C,N)-Ni и Ti(C,N)-Ni/Mo**

Описаны и интерпретированы процессы растворения, фазо- и структурообразования, протекающие при контактном взаимодействии карбонитрида титана различного состава с Ni- и Ni-Mo-расплавами.

Выше [1] обсуждены закономерности процессов растворения, фазо - и структурообразования, лежащих в основе жидкофазного спекания керметов типа TiC/Ni и TiC/Ni-Mo. Показано, в частности, что характерной особенностью процесса растворения карбида титана в Ni- и Ni-Mo-расплавах является его инконгруэнтный характер. Только карбид, близкий по составу к TiC_{0,85}, растворяется в этих расплавах конгруэнтно и, следовательно, с минимальной скоростью. Использование карбида TiC_{~0,85} в качестве исходной тугоплавкой составляющей кермета TiC/Ni-Mo позволяет сформировать в процессе спекания максимально богатую молибденом K-фазу (Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_x), определяющую особенности микроструктуры и эксплуатационные свойства спеченного композита.

В настоящей работе изложены закономерности процессов растворения, фазо - и структурообразования, протекающих при жидкофазном спекании TiCN-керметов. Несмотря на то, что карбонитрид титана сегодня является основой подавляющего большинства керметов с Ni- и Ni-Mo-связками [2-7], химические особенности формирования этих композитов до сих пор остаются наименее изученными. Причина в том, что исследователи, как правило, ограничиваются анализом взаимосвязи состав-структура-свойство уже спеченного кермета, в рамках которого принципиально невозможно получить какую-либо химическую (кинетическую) информацию о механизме протекания фазообразующих процессов.

Ниже приводятся основные результаты комплексного исследования кинетики и механизма контактного взаимодействия горячепрессованных (пористость 1-3%) образцов TiC_xN_z с Ni- и Ni-Mo-расплавами [8-11]. Составы использованных в работе карбонитридов титана (а также соответствующих граничных фаз) приведены в таблице. Методы синтеза и подготовки образцов для исследования, условия проведения экспериментов и используемые аналитические методики описаны в первой части этой статьи [1].

Таблица 2.7.1.

Состав и параметр решетки карбонитридов титана

ТФВ	Химический состав, масс. %					a, Å
	Ti	C _{общ}	C _{своб}	N	O	Δa=±0,001Å
TiC _{0,96}	80,0	19,6	0,2	-	0,1	4,326
TiC _{0,80} N _{0,12}	80,8	16,1	отс	2,9	0,1	4,317
TiC _{0,67} N _{0,26}	80,3	13,5	-	5,9	0,1	4,302
TiC _{0,49} N _{0,48}	79,1	9,7	-	11,1	0,1	4,282
TiC _{0,28} N _{0,67}	78,8	5,5	-	15,4	0,2	4,264
TiC _{0,17} N _{0,81}	78,0	3,3	-	18,3	0,2	4,256

TiN _{0,95}	78,1	-	-	21,5	0,3	4,240
---------------------	------	---	---	------	-----	-------

Экспериментальные результаты представлены в виде соответствующих химических уравнений и концентрационных зависимостей. Для наглядности описания и удобства анализа изучаемых процессов предложены следующие условные обозначения:

--► растворение тугоплавкой фазы в расплаве;

→ кристаллизация расплава при охлаждении системы;

↔ взаимная диффузия в структуре типа ядро/оболочка;

// - фаза, сформировавшаяся по механизму растворения - осаждения;

Ni (ℓ) - расплав на основе никеля;

⌘ - эвтектика.

Система $TiC_xN_z - Ni$. Легирование карбида титана азотом снижает скорость его растворения в никеле (рис.1) и увеличивает степень инконгруэнтности процесса – преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода. Периферия зерен при этом обогащается азотом.

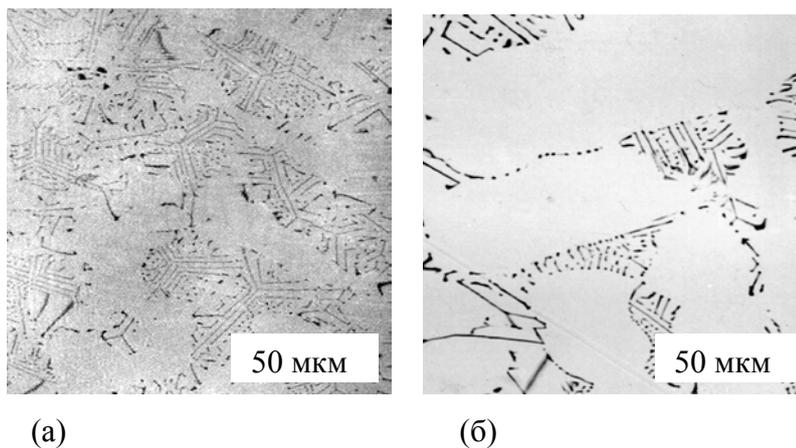


Рис.2.7.1. Микроструктура металлической зоны образцов в системах:
а) $TiC_{0,96} / Ni$
б) $TiC_{0,49}N_{0,48} / Ni$.
(1450°C, 1 час, 10^{-1} Па)

По данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии (микроанализатор JСХА-733) в составе тугоплавкой составляющей эвтектических фаз, формирующихся в системе $TiC_{0,49}N_{0,48} - Ni$ (рис.2.7.1,б), присутствует в основном углерод (рис.2.7.2). Практическое отсутствие азота в этих фазах означает, что карбонитрид титана как целое не перекристаллизуется через расплав.

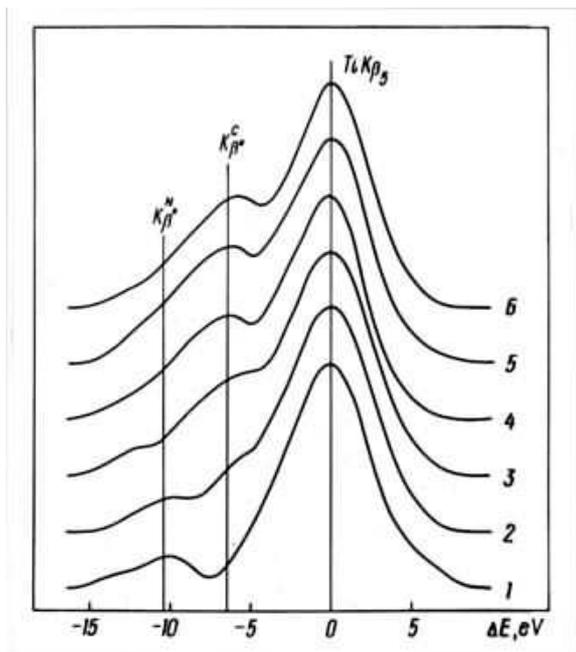


Рис.2.7.2. Рентгеновские эмиссионные $TiK_{\beta 5}$ -спектры исходных (1-4) и перекристаллизованных (5,6) через Ni-расплав фаз:
 1 - $TiN_{0,95}$; 2 - $TiC_{0,49}N_{0,48}$;
 3 - $TiC_{0,67}N_{0,26}$; 4 - $TiC_{0,96}$;
 5 - $TiC_{0,96}/Ni$;
 6 - $TiC_{0,49}N_{0,48}/Ni$

Другая важная особенность анализируемой системы заключается в том, что концентрационная зависимость скорости растворения TiC_xN_z в никеле, оцениваемая по количеству перешедшего в расплав титана, меняет свой знак с увеличением температуры и продолжительности термообработки. Действительно, на начальной стадии взаимодействия ($1450^\circ C$; 0,5 час) наблюдается снижение скорости растворения карбонитрида с ростом z в TiC_xN_z (реакции 2.6.1 – 2.6.3).



Этот эффект легко объяснить, если принять во внимание очень низкую, по сравнению с углеродом, растворимость азота в никеле (соответственно 2,5 и 0,001 % при $1500^\circ C$ [12,13]) и более высокое сродство к нему титана. Тогда естественно, что с ростом содержания азота в TiC_xN_z -фазе скорость перехода титана в расплав закономерно снижается.

Однако на поздних стадиях взаимодействия, когда система приближается к равновесию ($1500^\circ C$, 2 час), характер рассматриваемой зависимости изменяется на противоположный (реакции 4 – 6, рис.2.6.3). Теперь увеличение содержания титана в никеле с ростом z в TiC_xN_z обусловлено повышением его растворимости при снижении концентрации углерода в расплаве, т.к. эти величины связаны между собой обратной зависимостью [14].

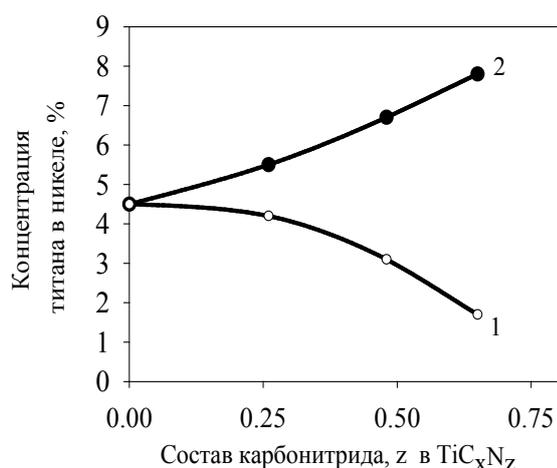


Рис. 2.7.3. Зависимость концентрации титана в никеле от исходного состава карбонитрида:

1 - 1450°C, 0,5 час

2 - 1500°C, 2 час

По данным лазерного микронзондового масс-спектрометрического анализа (анализатор ЛАММА-1000) содержание азота в составе первичных и эвтектических выделений карбида титана (реакции 4 - 6) не превышает 0,3%. Этот факт еще раз подтверждает сделанный выше вывод о неучастии азота карбонитридной фазы в процессах перекристаллизации.

Система $\text{TiC}_x\text{N}_z/\text{Ni-Mo}$. Механизм взаимодействия компонентов в системе $\text{TiC}_x\text{N}_z/\text{Ni-Mo}$ практически не отличается от установленного для системы $\text{TiC}/\text{Ni-Mo}$ [1]. Однако кинетические отличия и вытекающие из них физико-химические следствия весьма существенны. Суть этих изменений сводится к следующему.

Во-первых, с увеличением содержания азота в карбонитриде титана скорость его растворения в Ni-Mo -расплаве снижается, а степень инконгруэнтности процесса (преимущественный переход в расплав углерода по сравнению с титаном) растет. В наибольшей степени оба эти эффекта выражены для состава $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$. Как следствие, концентрация молибдена в первичных выделениях К-фазы достигает своего максимального значения (рис. 2.7.4).

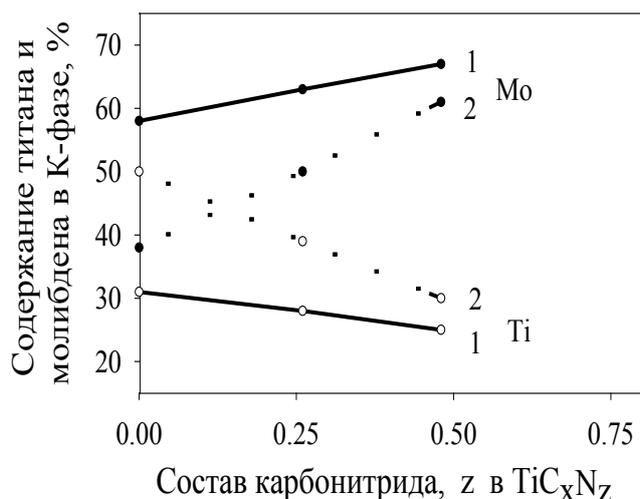


Рис. 2.7.4. Влияние состава карбонитрида титана на состав К-фазы и ее стабильность во времени

$TiC_xN_z / Ni-25\%Mo$

1- 1450°C, 1 час;
2 - 1500°C, 25 час

Во-вторых, из-за низкого сродства молибдена к азоту процессы диффузионного выравнивания состава сердцевины зерен (TiC_xN_z -фаза) и их карбидной оболочки (К-фаза) подавляются, причем тем сильнее, чем больше азота в исходном карбонитриде и чем выше содержание молибдена в К-фазе (рис. 2.7.4). В результате скорость образования К-фазы в системе резко падает (рис. 2.7.5), а количество остаточного молибдена в никеле растет (рис. 2.7.6).

В-третьих, К-фаза в рассматриваемой системе образуется лишь в том случае, если карбонитрид титана достаточно богат углеродом (рис. 2.7.5). Последнее обстоятельство является, очевидно, следствием карбидной природы К-фазы.

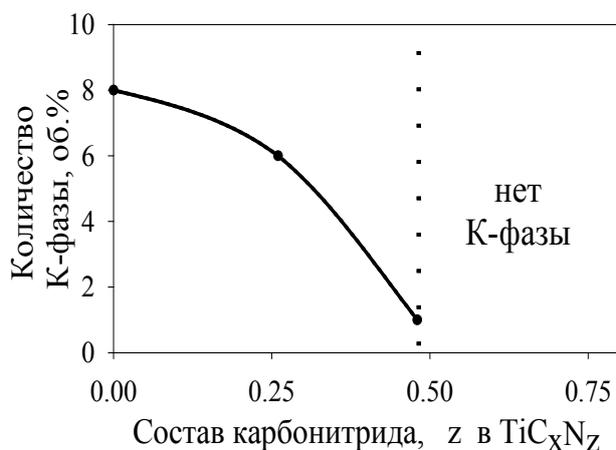


Рис. 2.7.5. Влияние состава карбонитрида титана на скорость образования К-фазы

$TiC_xN_z / Ni-25\%Mo$,

1450°C, 1 час

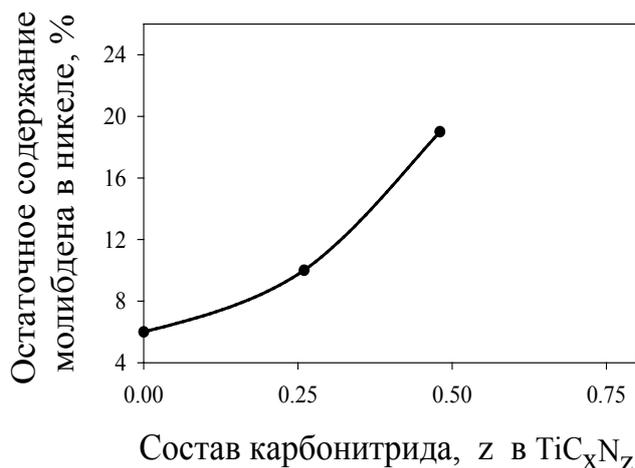
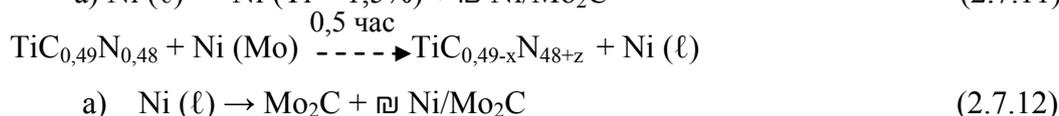
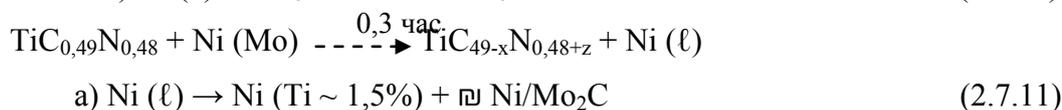
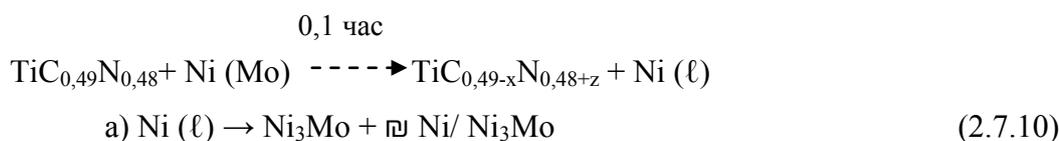
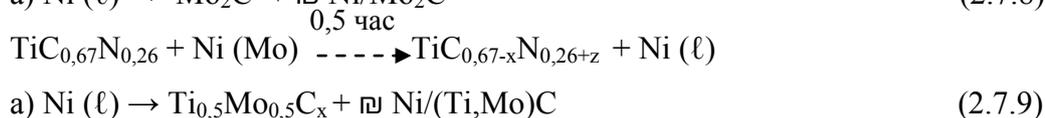
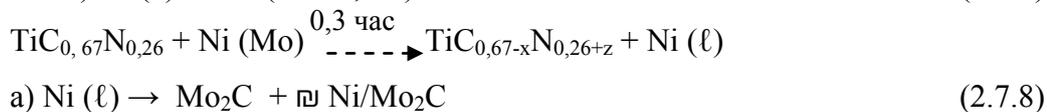
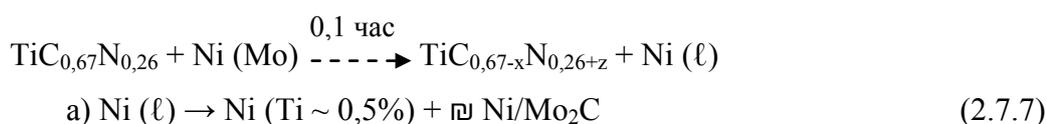


Рис.2.7.6. Влияние состава карбонитрида титана на количество молибдена, остающегося в никеле
 $TiC_xN_z / Ni-25\%Mo$,
 $1500^{\circ}C$, 25 час

Влияние легирования карбида титана азотом на скорость его растворения в Ni-25%Mo-расплаве и последовательность образования фаз, кристаллизующихся из расплава при охлаждении системы, иллюстрируется ниже на примере составов, близких к $TiC_{0,7}N_{0,3}$ и $TiC_{0,5}N_{0,5}$ ($1450^{\circ}C$; 0,1-0,5 час):



Сравнение реакций 2.7.7-2.7.9 и 2.7.10-2.7.12 показывает, что при переходе от $TiC_{0,67}N_{0,26}$ к $TiC_{0,49}N_{0,48}$ скорость растворения тугоплавкой фазы в Ni-Mo-расплаве заметно снижается. Соответственно изменяется и состав промежуточных продуктов взаимодействия. В системе $TiC_{0,49}N_{0,48} / Ni-25\%Mo$ первичные выделения К-фазы появляются лишь при выдержке 1 час (по

реакции типа 2.7.9). При этом периферия исходных TiCN- зерен обогащается азотом (концентрация остаточного углерода не превышает 0,5% при его исходном содержании около 10%). Под влиянием растущих напряжений (растягивающих по знаку) обогащенная азотом оболочка TiCN-зерен отслаивается (рис. 2.7.7). По данным ЛАММА выделения К-фазы в металле содержат в своем составе не более 0,1% азота (рис. 2.7.8).

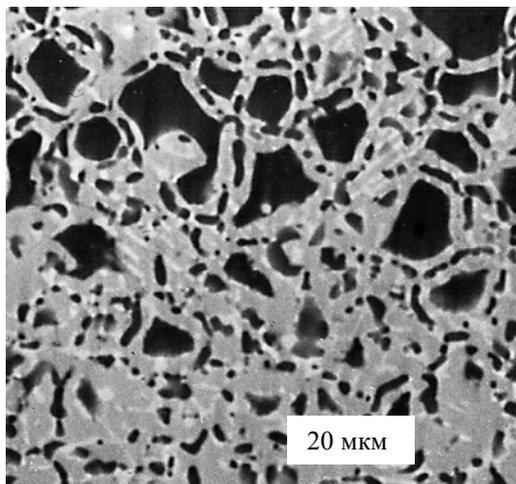
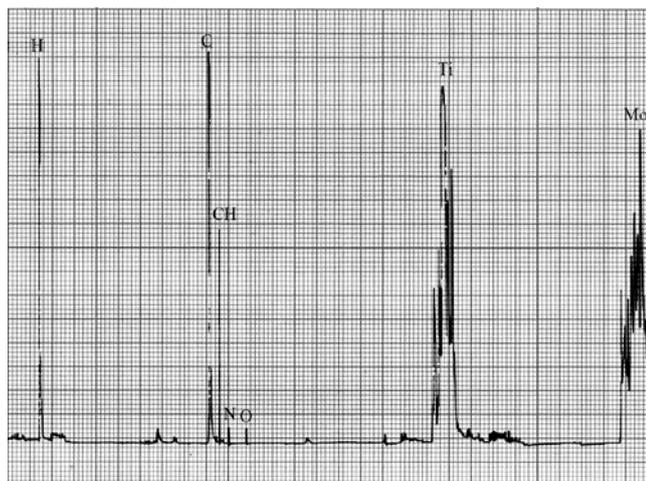


Рис. 2.7.7. Микроструктура области контактного взаимодействия в системе $TiC_{0,49}N_{0,48} / Ni-25\%Mo$ (1450°C, 1 час).

Рис.2.7.8. Масс-спектр автономных выделений К-фазы в металле: $TiC_{0,49}N_{0,48} / Ni-25\%Mo$ (1450°C, 1 час).



Определяющее влияние азота на механизм формирования кермета $TiC_{0,49}N_{0,48} / Ni-25\%Mo$ становится еще более очевидным, если сравнить его микроструктуру (рис.7) с микроструктурой композита $TiC_{0,96} / Ni-25\%Mo$, формирующейся в тех же условиях (рис.2.7.9).

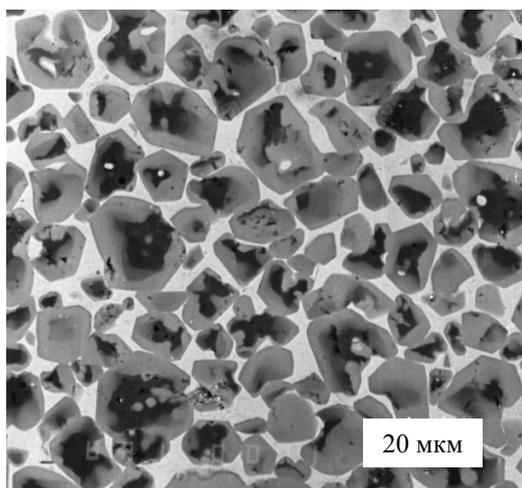


Рис.2.7.9. Микроструктура области контактного взаимодействия в системе $\text{TiC}_{0,96} / \text{Ni-25\%Mo}$ (1450°C , 1 час).

Совокупность полученных данных позволяет графически представить очередность появления и области существования всех фаз, образующихся в системе $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni-25\%Mo}$, в координатах температура-продолжительность термообработки. Из рис.2.7.10 видно, что температурно-временная граница появления К-фазы близка к линейной и может быть аппроксимирована зависимостью $1500^\circ\text{C} - 0,83 \tau$ (где τ – время в минутах).

Следует отметить, однако, что эта диаграмма не может быть непосредственно использована в технологии производства TiCN-керметов (при жидкофазном спекании порошковых прессовок все превращения протекают намного быстрее). Вместе с тем она хорошо иллюстрирует характер взаимосвязи температуры и скорости протекания фазообразующих процессов, позволяя осознанно подходить к решению вопросов оптимизации технологии жидкофазного спекания в конкретных условиях производства.

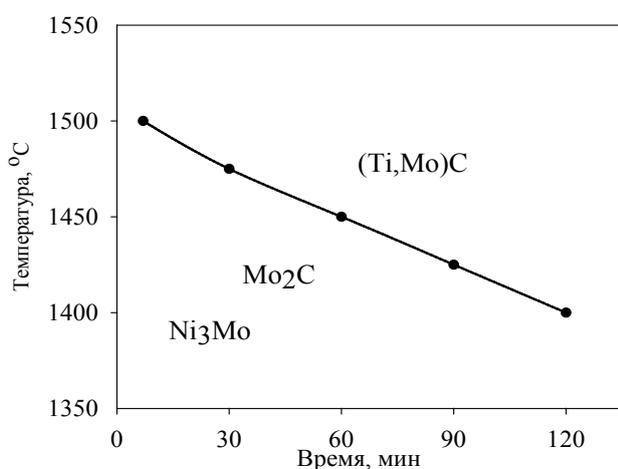


Рис. 2.7.10. Температурно-временные границы области существования промежуточных фаз в системе $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5} / \text{Ni} - 25\%\text{Mo}$

В заключение обсудим принципиальный вопрос о роли К-фазы в формировании служебных свойств TiC- и TiCN-керметов. Важность этого вопроса определяется тем обстоятельством, что

именно К-фаза является фактической основой всех керметов с Ni(Co)-Mo(W)-связующей фазой. По результатам наших измерений [15], подтвержденных позднее авторами [16], объемное содержание К-фазы в промышленных керметах превышает объемное содержание номинальной основы сплава в 2÷5 раз. И это далеко не предел. Так, по данным [17] объемная доля К-фазы в сплаве TiC ($d_{cp} \sim 2-3$ мкм) - 10Ni - 25Mo₂C в 10 раз превышает объемное содержание исходного карбида титана. Согласно же результатам [18], при жидкофазном спекании сплава номинального исходного состава TiC_{0,7}N_{0,3} ($d_{cp} \sim 80$ нм) - 10%WC ($d_{cp} \sim 200$ нм) - 20%Ni ($d_{cp} \sim 80$ нм) обе тугоплавкие фазы полностью перекристаллизуются через жидкую фазу с образованием новой основы кермета состава (Ti_{1-n}W_n)C.

Между тем в литературе широко распространено мнение (см., например, обзор [19]), что физико-механические свойства К-фазы низкие, а ее избыток в сплаве вреден. С этим мнением трудно согласиться.

Давно установлено [20], что избыточный рост К-фазы ухудшает прочностные характеристики сплавов TiC/Ni-Mo лишь в том случае, если общий размер карбидных зерен (сердцевина + К-оболочка) превышает ~ 3 мкм. В пределах же обычных размеров зерен в керметах (0,5÷3 мкм) с ростом толщины оболочки прочность сплава, напротив, повышается [20,21]. Известно также, что твердые растворы Ti_{1-n}Mo_nC намного превосходят карбид титана по таким важным характеристикам, как горячая твердость [22], стойкость к высокотемпературной деформации и крипу [23,24], схватываемость со сталями [25]. В патенте [26] констатируется, что замена до 60%TiC в сплаве TiC-Ni-Mo на твердый раствор Ti_{1-n}Mo_nC существенно улучшает его эксплуатационные характеристики. По данным исследования [27] твердость и износостойкость кермета Ti_{0,80}Mo_{0,20}C/Ni значительно выше, чем сплава TiC/Ni-Mo того же брутто-состава. Отметим, наконец, что по нашим данным [15] микротвердость К-фазы Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_x, автономно кристаллизующейся в металлическом расплаве по механизму растворение-выделение, значительно превышает микротвердость карбида титана, полученного аналогичным способом (35 ± 1 ГПа и 27 ± 1 ГПа, соответственно).

Таким образом, ведущая роль К-фазы в TiC- и TiCN-керметах не вызывает сомнений. С учетом этого обстоятельства дадим химическое обоснование выбора карбонитрида TiC_{0,5}N_{0,5} как оптимального “прекурсора” К-фазы, формирующейся в процессе жидкофазного спекания TiCN-керметов.

Анализ приведенных в настоящей работе результатов позволяет утверждать, что основными факторами, которые определяют преимущества состава TiC_{0,5}N_{0,5} перед другими составами системы Ti-C-N, являются следующие:

1. Минимальная скорость растворения TiC_{0,5}N_{0,5} в Ni-Mo-расплаве и максимальная степень инконгруэнтности этого процесса. Важнейшими следствиями этих особенностей являются:

- островковый характер первоначальных выделений К-фазы на зернах исходного карбонитрида и их прораствание в металлическую фазу;
- формирование разветвленной каркасно-матричной структуры кермета (отдельные двухфазные зерна соединены между собой тонкими, порядка десятых долей мкм, перемычками К-фазы, рис 11);
- максимальное (выше равновесного) содержание молибдена в К-фазе;

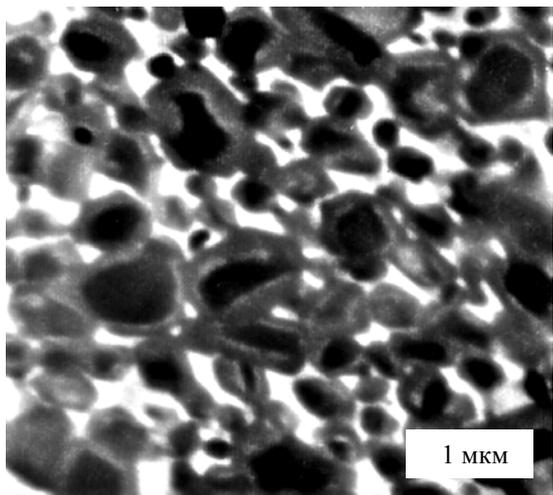


Рис.2.7.11. Микроструктура кермета марки КНТ16 ($TiC_{0.5}N_{0.5}/Ni-Mo$). Хорошо заметны тонкие перемычки серой К-фазы между отдельными зернами

2. Максимальная стабильность во времени межфазных границ типа сердцевина-оболочка. Это обстоятельство обуславливает, в свою очередь:

- минимальную степень дефектности К-фазы и максимальный уровень ее физико-механических свойств;
- минимальный средний размер зерен в кермете.
- максимальное содержание остаточного молибдена в никеле и, как следствие, максимальный упрочняющий эффект связующей фазы.

Таким образом, взаимодействие карбонитрида титана TiC_xN_z с Ni-расплавом характеризуется преимущественным растворением углерода и, в меньшей степени, титана. При этом периферия зерен TiCN- фазы обогащается азотом. Перекристаллизации через расплав подвергается лишь карбидная составляющая карбонитридной фазы. Концентрационная зависимость скорости растворения TiC_xN_z в никеле меняет свой знак с ростом температуры и продолжительности взаимодействия.

Скорость растворения карбонитрида титана в Ni-Mo-расплаве значительно ниже, чем в никеле, а степень инконгруэнтности процесса выше. В наибольшей степени оба эти эффекта выражены для состава $TiC_{0.5}N_{0.5}$. К-фаза в TiCN-керметах значительно устойчивей в отношении изменения своего химического состава, чем в TiC-керметах. Процессы диффузионного

выравнивания состава сердцевины зерен (TiC_xN_z -фаза) и их карбидной оболочки (К-фаза) подавляются тем сильнее, чем больше азота в исходном карбонитриде и выше содержание молибдена в К-фазе. В богатых азотом керметях (TiC_xN_z при $z > x$) К-фаза не образуется. Дано химическое обоснование выбора карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ как оптимального “прекурсора” К-фазы, формирующейся в процессе жидкофазного спекания TiCN-керметов.

Литература к разделу 2.7.

1. Жилияев В.А., Патраков Е.И., Федоренко В.В. Химические основы жидкофазного спекания TiC- и TiC,N-керметов. Часть 1. Закономерности процессов растворения, фазо - и структурообразования в системах TiC-Ni и TiC-Ni/Mo // Вестник ПГТУ. Сер. Машиностроение, материаловедение. - 2012.
2. Pastor H. Titanium Carbonitride Based Hard Alloys for Cutting Tools // Materials Science and Engineering. - 1988. - V.105/106. - P. 401-409.
3. Zhang S. Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties // Mater. Science and Engineering. 1993. - Vol. A163.- P. 141-148.
4. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) Cermets – Metallurgy and Properties // Int. J. Refract. Met. & Hard Mater. -1995.- V.13.- P. 343-356.
5. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application // Key engineering materials - 1998. - V.138-140. - P. 521-543.
6. Bellosi A., Calzavarini R., Faga M.G., Monteverde F., Zancolo C., D’Errico. Characterization and application of titanium carbonitride- based cutting tools // J. Mater. Proc. Technology.- 2003. - V.143-144. - P. 527-532.
7. Zhou S., Zhao W., Xiong W. Microstructure and properties of the cermets based on Ti(C,N) // Intern. J. Refract. Met. & Hard Mater. - 2009. - V.27. - P. 26-32.
8. Жилияев В.А., Федоренко В.В., Швейкин Г.П. Механизм формирования коаксиальной структуры в сплавах на основе карбида и карбонитрида титана // Труды V Межд. конф. по порошковой металлургии, ЧССР, Готтвальдов. - 1978. -Т.2. - С. 189-200.
9. Жилияев В.А., Федоренко В.В. Сравнительный анализ взаимодействия карбида, карбонитрида и нитрида титана с никелем // В кн.: Тугоплавкие соединения. Киев: ИПМ АН УССР, 1981. - С.51-57.
10. Федоренко В.В. Взаимодействие карбида, нитрида и карбонитрида титана с расплавами на основе никеля // Дис... канд. хим. наук. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. - 141 с.
11. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys // Proc. 2nd Int. Conf. Science Hard Mater. (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd. - 1986. - P.1063-1073.

12. Металлохимические свойства элементов периодической системы. Справочник. Под ред. И.И. Корнилова // М.: Наука, 1966. - 351 с.
13. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni- X_i alloys ($X_i = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co$) under elevated pressure. // Scripta Materialia. - 2003. - V.48. - P. 1073–1078.
14. Niki E., Masato K. The reaction of carbon with nickel – based solid solution alloy containing carbide-forming element // J. Jap. Inst. Met., - 1970. - V.34, № 9. - P. 879-883.
15. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Влияние способа получения сплава TiC-Ni-Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры // Порошковая металлургия. - 1989. - №8. - С. 47-53.
16. Mari D., Bolognini S., Feusier G., Cutard T., Verdon C., Viatte T., Benoit W. TiMoCN based cermets. Part I. Morphology and phase composition // Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., - 2003. - V.21, № 1-2. - P. 37-46.
17. Russias J., Cardinal S., Aguni Y., Fantozzi G., Bienvenu K., Fontaine J. Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC - based cermets // Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., - 2005. - V.23, № 4 - 6. P. 358-362.
18. Jung J., Kang S. Effect of nano-size powders on the microstructure of Ti(C,N) - x WC-Ni cermets // J. Amer. Ceram. Soc., - 2007. - V.90, № 7. - P.2178-2183.
19. Doi H. Advanced TiC and TiC-TiN based cermets // Proc. 2nd Int. Conf. on Science Hard Mater., Rhodes, Greece, 1984. Bristol-Boston. -1986.- P.489-523.
20. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Relation between mechanical properties and microstructures in TiC-Mo₂C-Ni alloys // J. Jap. Inst. Met., - 1972. - V.36, № 5. - P. 514-518.
21. Komac M., Novak S. Mechanical and wear behavior of TiC cemented carbides // Int. J. Refract. Hard Met., - 1985. - V.4, № 1. - P.21-25.
22. Thümmel F., Holleck H., Prakash L. New results in field of cemented carbides // High Temp.- High Pressures. - 1982. - V. 14, № 2. - P. 129-141.
23. Kurishita K., Matsubara R., Shiraishi J. et.al. Solution hardening of titanium carbide by molybdenum // Trans. Jap. Inst. Met., - 1986. - V. 27, № 11.- P. 858-869.
24. Kurishita K., Shiraishi J., Matsubara R. et.al. Measurement and analysis of the strength of Mo-TiC composites in temperature range 285-2270 K // Trans. Jap. Inst. Met., - 1987. - V. 28, № 1. - P. 20-31.
25. Третьяков В.И., Емельянова Т.А., Машевская В.И. и др. Исследование схватываемости карбидной основы твердых сплавов с жаропрочным сплавом на основе никеля // Сб. трудов ВНИИТС. - 1978. - № 18. - С. 63-65.
26. Патент Японии № 53-19528. Способ получения сверхтвердого сплава на основе TiC. Оpubл. 21.06.78.
27. Kudaka K. New type of microstructure for TiC-Mo-Ni cermet // J. Amer. Ceram. Soc., - 1973. - V.56, № 5. - P. 484-489.

2.8. Моделирование электронных, магнитных и оптических свойств оксидов и сульфидов современными методами физики твердого тела.

2.8.1. Влияние орбитального упорядочения и давления на электронную структуру, магнитные моменты и параметры обменного взаимодействия для ионов кобальта в сульфиде BaCoS_2 в рамках расчетных схем LDA+U и DMFT.

Эффект орбитального упорядочения и магнитные свойства сульфида BaCoS_2 . Сложные сульфиды переходных металлов со слоистой структурой обладают уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым возможно их использование в спинтронике в качестве материалов в устройствах для считывания и переработки информации. Интерес к

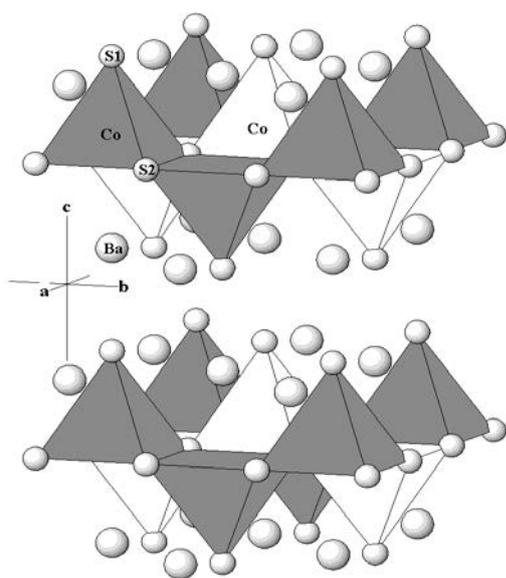


Рис. 2.8.1. Фрагмент кристаллической структуры орторомбического сульфида BaCoS_2 .

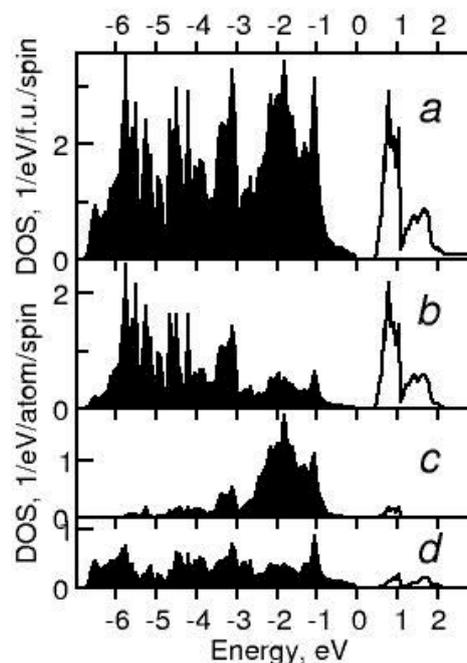


Рис.2.8.2. Результаты антиферромагнитного LDA+U расчета (конфигурация 1): полная и частичные плотности состояний (ПС) BaCoS_2 . *a*: Полная ПС, *b*: частичная ПС *d*-состояний Co, частичные ПС *p*-состояний *c*: S1 и *d*: S2. Ноль абсциссы совмещен с уровнем Ферми. Заполненные состояния заштрихованы черным цветом.

системам слоистых сульфидов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ поддерживается благодаря подобию их электрических и магнитных свойств (антиферромагнетизм и наличие перехода металл-изолятор вблизи $x \sim 0.25$ [L.S. Martinson, J.W. Schweitzer, N.C. Baenziger. Phys. Rev. B **54**, 11265 (1996).] свойствам высокотемпературных сверхпроводников – купратов типа La_2CuO_4 . Крайние члены ряда рассматриваемых твердых растворов, BaNiS_2 и BaCoS_2 , обладают различными физическими свойствами. Так, BaNiS_2 – металл и парамагнетик Паули со слоистой тетрагональной кристаллической структурой [I.E. Grey, H. Steinfink. J. Am. Chem. Soc. **92**, 5093 (1970)]. Соединение BaCoS_2 – полупроводник с значениями запрещенной щели около 1 eV для поляризации света, \mathbf{E} , параллельно CoS-плоскости ($\mathbf{E} \parallel c$) и 3.5 eV для поляризации света перпендикулярно CoS-плоскости ($\mathbf{E} \perp c$) [К. Takenaka, S. Kashima, A. Osuka, S. Sugai, Y. Yasui,

S. Shamoto, M. Sato. Phys. Rev. B **63**, 115113 (2001).]. Дисульфид BaCoS_2 антиферромагнетик с температурой Нееля 300-310 К [D. Mandrus, J.L. Sarro, B.C. Chakoumakos, J.A. Fernandez-Baca, S.E. Nagle, B.C. Sales. J. Appl. Phys. **81**, 4620 (1997).]. Кристаллическая структура BaCoS_2 подобна структуре BaNiS_2 , но имеет орторомбическое искажение. В орторомбическом BaCoS_2 слои BaS чередуются со слоями Co_2S_2 (рис.2.7.1) в которых ионы Co^{2+} имеют прямоугольно-пирамидальное окружение из атомов серы (к.ч.=5). Спин-поляризованные расчеты проводились для экспериментально определенного [D. Mandrus.] антиферромагнитного (АФМ) упорядочения ионов кобальта. В этом случае размер магнитной элементарной ячейки BaCoS_2 совпадает с размером орторомбической ячейки (пространственная группа $Pnmb$, $Z=4$). На рис. 2.8.1 пирамиды CoS_5 , в которых ионы Co имеют разное направление спиновых магнитных моментов, показаны разным оттенком серого цвета. Методом линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении сильной связи TB-LMTO-ASA [O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. Phys. Rev. B **34**, 5253 (1986)] в приближении $LDA+U$, явным образом учитывающем кулоновские корреляции [V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997)], рассчитаны электронная структура, магнитные моменты и параметры обменного взаимодействия Гайзенберга для ионов кобальта в слоистом АФМ сульфиде BaCoS_2 . Электронный спектр АФМ BaCoS_2 имеет полупроводниковый характер (рис. 2.8.2) в соответствии с экспериментальными данными (и в противоположность $LSDA$ результату) со щелью, равной 0.47 эВ (табл. 2.8.1, конфигурация 1). Вершина валентной зоны состоит преимущественно из $3p$ состояний серы, а дно зоны проводимости образуется главным образом $3d$ -состояниями Co . В соответствии с классификационной схемой Заанена-Саватского-Аллена, запрещенная щель в электронном спектре (ЭС) АФМ BaCoS_2 является щелью зарядового переноса, что соответствует экспериментальным данным [K. Takenaka]. Найдено еще четыре близких по полной энергии решения с различным орбитальным упорядочением ионов Co^{2+} и практически совпадающими величинами спинового магнитного момента $3d$ -оболочки ионов Co^{2+} $\mu = 2.32 \mu_B$. Из анализа результатов расчетов, отображенных в таб. 1 (конфигурация 1), следует, что ионы Co^{2+} находятся

Таблица 2.8.1.

Полученные в $LDA+U$ расчете заселенности d орбиталей, спиновые магнитные моменты $\mu_{d-\text{Co}}$ на ионах Co^{2+} , значение запрещенной щели Δ и разница полной энергии δ относительно энергии конфигурации 1 в различных орбитально упорядоченных конфигурациях АФМ BaCoS_2 . Первые три d -орбитали являются аналогами кубических t_{2g} -состояний, последние две – e_g .

конфи- гурация	тип Co	спин	заселенность d -орбиталей						$\mu_{d-\text{Co}}$	Δ , эВ	δ , мэВ/ф.е.
			связ. Al	1.	2.	а/связ. Al	3.	сумма			

1	1	↑	0.95	0.95	0.96	0.95	0.96	7.21	±2.32	0.47	-
		↓	0.93 ¹	0.94	0.15	0.19 ²	0.24				
2	1	↑	0.95	0.95	0.96	0.95	0.96	7.21	+2.33	0.73	6
		↓	0.93 ¹	0.94	0.15	0.17 ²	0.25				
	2	↑	0.94	0.96	0.95	0.94	0.96		+2.30		
		↓	0.93 ³	0.16	0.93	0.19 ⁴	0.24				
	3	как для атома 1, но с инвертированием спинов							-2.33		
4	как для атома 2, но с инвертированием спинов						-2.30				
3	1	↑	0.95	0.95	0.96	0.95	0.97	7.21	+2.33	0.72	7
		↓	0.93 ¹	0.94	0.15	0.17 ²	0.25				
	2	↑	0.95	0.96	0.95	0.94	0.96		+2.31		
		↓	0.93 ³	0.16	0.93	0.19 ⁴	0.24				
	3	как для атома 2, но с инвертированием спинов							-2.31		
4	как для атома 1, но с инвертированием спинов						-2.33				
4	1	↑	0.95	0.95	0.96	0.95	0.96	7.21	+2.32	0.24	10
		↓	0.93 ¹	0.94	0.15	0.19 ²	0.24				
	2	как для атома 1 с теми же спинами							+2.32		
	3	↑	0.94 ³	0.15	0.94	0.18 ⁴	0.24		-2.32		
		↓	0.95	0.96	0.95	0.95	0.97				
4	как для атома 3 с теми же спинами						-2.32				
5	1	↑	0.95	0.96	0.95	0.95	0.96	7.21	±2.32	0.52	20
		↓	0.93 ³	0.16	0.94	0.18 ⁴	0.24				

Занятая орбиталь состава $+1.31*x^2-0.53*y^2-0.78*z^2$.

² Пустая орбиталь состава $+0.53*x^2+1.31*y^2-1.84*z^2$.

³ Занятая орбиталь состава $+0.59*x^2-1.29*y^2+0.70*z^2$.

⁴ Пустая орбиталь состава $+1.29*x^2+0.59*y^2-1.87*z^2$.

в высокоспиновом состоянии. Отличие орбитальных заселенностей от 1 и 0, а также отличие величины спинового магнитного момента от 3 объясняется учетом в $LDA+U$ схеме гибридизации состояний с различными орбитальными и магнитными квантовыми числами, которое отсутствует в ионной модели. Полученная вариативность величины запрещенной щели от 0.24 до 0.73 eV коррелирует с экспериментальными данными [К. Takenaka], согласно которым наблюдаются пик поглощения при энергии около 1 eV и плечо поглощения при энергии ~ 0.5 eV для $\mathbf{E} \perp c$.

Вычисленная величина спинового магнитного момента ионов Co практически одинакова для всех пяти конфигураций и составляет $2.32 \pm 0.01 \mu_B$. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о величине магнитного момента на ионах кобальта достаточно противоречивы. Из высокотемпературных измерений магнитной восприимчивости для BaCoS₂ следует как низкоспиновое состояние [J. W. Schweitzer. Phys.Rev.B **73**, 104426 (2006).], так и высокоспиновое состояние [D. Mandrus; K. Kodama, S. Shamoto, H. Harashina, J. Takeda, M. Sato, K. Kakurai, M. Nishi. J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1782 (1996).] ионов Co²⁺. Низкотемпературные данные

дифракции нейтронов [D. Mandrus] указывают на высокоспиновое состояние ионов кобальта с величиной магнитного момента $2.63 \mu_B$ [D. Mandrus], $2.9 \mu_B$ [K. Kodama], существенно отличающегося от величины эффективного момента, получаемого из измерений магнитной восприимчивости (от 1.5 до $5.26 \mu_B$) [D. Mandrus; J. W. Schweitzer]. Наблюдается также сильная анизотропия магнитных свойств BaCoS_2 , когда основной вклад в магнитные взаимодействия вносят взаимодействия в ab плоскостях орторомбической структуры сульфида (проекция магнитного момента, $2.63 \mu_B$, на a и b кристаллографические оси составляет 2.56 и $0.6 \mu_B$, соответственно [D. Mandrus]. По-видимому, существенный вклад в полный магнитный момент Co имеет орбитальная составляющая.

Расчет параметров межузельного обменного взаимодействия d -электронов Co в модели Гайзенберга свидетельствует о фрустрированности магнитных взаимодействий: взаимодействия между всеми атомами кобальта являются антиферромагнитными. Наибольшее взаимодействие, 565 K , наблюдается между атомами кобальта на расстоянии 4.57 \AA в двух соседних пирамидах с вершинами в одну сторону в плоскости (ab). Вдвое меньшее по величине взаимодействие, 288 K , наблюдается между ближайшими атомами кобальта в двух соседних пирамидах с вершинами в противоположную сторону на расстоянии 3.63 \AA в плоскости (ac). Такое же по величине взаимодействие наблюдается между атомами кобальта на расстояниях 6.44 \AA и 6.49 \AA в плоскости (ab), что свидетельствует о дальнодействии магнитных взаимодействий в плоскости (ab) и короткодействии в двух остальных плоскостях.

Для того чтобы визуализировать взаимное расположение (упорядочение) d -орбиталей на соседних ионах кобальта, можно привести угловое распределение электронной плотности $\rho(\theta, \varphi) = \sum_{mm'} n_{mm'} Y_m(\theta, \varphi) Y_m^*(\theta, \varphi)$, где $n_{mm'}$ – матрица заселенности d -состояний кобальта, а $Y_m(\theta, \varphi)$ – сферические гармоники. Поскольку d -состояния со спином вверх полностью заполнены, аналоги кубических e_g -состояний со спином вниз – пусты и два из трех аналогов кубических t_{2g} -состояний со спином вниз заполнены, а один – пуст (таб. 2.8.1, конфигурация 1), то для упрощения картины достаточно рассмотреть вычисленное упорядочение дырки на аналоге t_{2g} -состояний со спином вниз. На рис. 2.8.3-I приведено упорядочение t_{2g} -дырок со спином вниз на четырех ионах Co из элементарной ячейки АФМ BaCoS_2 . Эти дырки имеют $B1$ симметрию.

Итак, LSDA+U-расчет электронной структуры позволил впервые получить спектр сульфида BaCoS_2 природа и характер основных зон которого согласуются с экспериментальными данными и подтвердить предпочтительность высокоспинового состояния ионов Co^{2+} в слоистом BaCoS_2 . Основное состояние BaCoS_2 можно рассматривать как совокупность вырожденных по энергии

Рис.2.7.3. Вычисленное орбитальное упорядочение t_{2g} -подобных дырок со спином вниз в антиферромагнитном BaCoS_2 : **I** соответствует конфигурации 1 в таб. 1, **II** – конфигурации 2, **III** – 3, **IV** – 4, **V** – 5. Черными шарами показаны атомы серы, формирующие пирамидальное окружение атомов кобальта. Дырочные орбитали $B1$ симметрии даны серым цветом, $B2$ – черным.

орбитально упорядоченных конфигураций ионов Co^{2+} в высокоспиновом состоянии. Основные результаты работы опубликованы в виде статьи В.М. Зайнуллина, М.А. Коротин. Физика твердого тела. **53**, 978 (2011).

Описание перехода изолятор-металл под давлением в сульфиде BaCoS_2 Наряду с сильной зависимостью магнитных и транспортных свойств $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ от концентрации переходного

металла, установлено влияние нестехиометрии в сульфидной подрешетке и давления на эти свойства [H.Kang, I.V. Medvedeva, K.Bärner, U.Sondermann. *Physica B.* **245**, 20 (1998); Y. Yasui, H.Sasaki, S. Shamoto, M. Sato. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3194 (1997); H. Harashina, K. Kodama, S. Shamoto, M. Sato, K. Kakurai, M. Nishi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3975 (1997)]. В частности, авторами работ [Y. Yasui; Y. Yasui] установлен переход изолятор – металл в парамагнитном орторомбическом BaCoS_2 при давлении ~ 11.7 kbar и температурах выше T_N , приводящий к стабилизации металлического BaCoS_2 . Для антиферромагнитного (АФМ) сульфида BaCoS_2 значение критического давления составило ~ 13.7 kbar.

Для объяснения наблюдаемых под давлением переходов в сложных сульфидах необходимы сведения об их электронной структуре. Имеющиеся в литературе расчетные данные недостаточны для объяснения этих переходов. Так, методы теории функционала электронной плотности (ТФЭП), которые использовались в расчетах электронной структуры BaCoS_2 неспособны воспроизвести энергетическую щель в электронном спектре сульфида [I. Hase, N. Shirakawa, Y. Nishihara. *J. Phys. Soc. Japan.* **64**, 2533 (1995); S.R. Krishnakumar, T. Saha-Dasgupta, N. Shanthi, P. Mahadevan, D.D. Sarma. *Phys. Rev. B* **63**, 045111 (2001)]. Недооценка значения запрещенной щели или ее отсутствие, если ее значение мало, как в случае BaCoS_2 , – типичная ошибка методов ТФЭП для соединений переходных металлов, не учитывающих в явном виде кулоновские

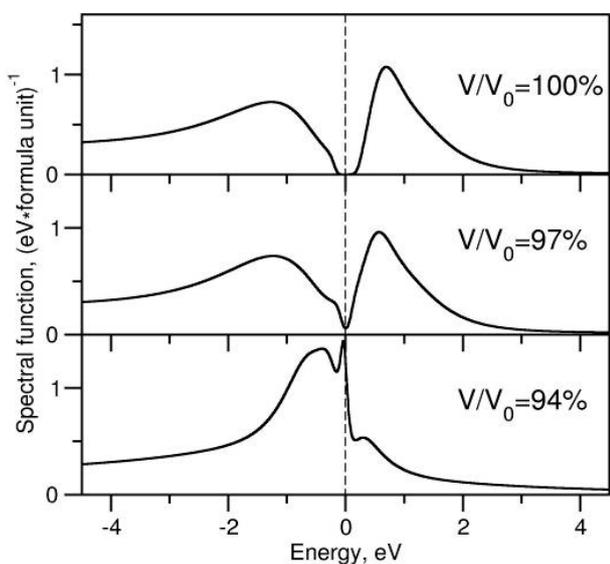


Рис. 2.8.4. Спектральные функции для $3d$ -состояний Co в зависимости от объема ячейки, полученные в $LDA+DMFT$ расчетах для BaCoS_2 . Уровень Ферми соответствует 0 eV.

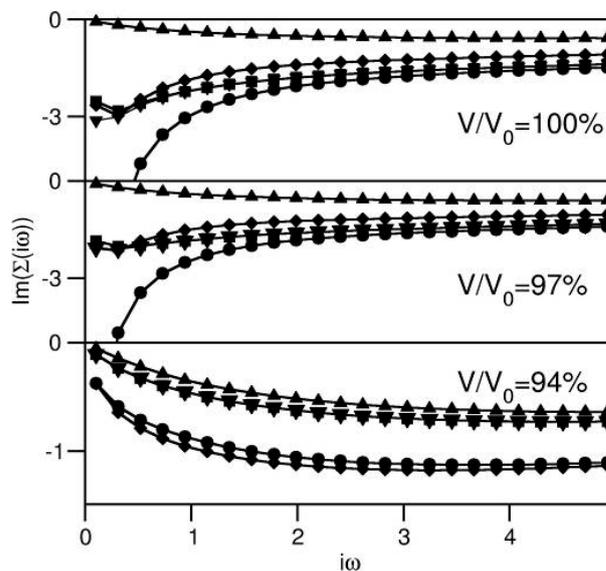


Рис. 2.8.5. Мнимая часть собственно энергетической части $\text{Im}\Sigma(i\omega_h)$ для d -орбиталей Co в зависимости от объема ячейки BaCoS_2 , полученная в $LDA+DMFT$ расчетах.

взаимодействия на узлах переходных d -металлов. В рамках $LDA+U$ подхода, учитывающего в явном виде корреляционные эффекты, в работе [В.М. Зайнуллина, М.А. Коротин. *Физика твердого тела.* **53**, 978 (2011)] была воспроизведена запрещенная щель величиной 0.47 eV в энергетическом спектре BaCoS_2 . Из результатов $LDA+U$ расчетов [В.М. Зайнуллина, 2011] основного состояния

АФМ BaCoS_2 значение спинового магнитного момента $3d$ -оболочки ионов Co^{2+} равно $2.32 \mu_B$ и соответствует ВС конфигурации ионов кобальта.

Поскольку $LSDA$ и $LDA+U$ приближения предполагают существование дальнего магнитного порядка в твердофазных соединениях, то их использование не позволяет проводить расчеты электронной структуры и физико-химических свойств парамагнитных фаз. Кроме того, область применения этих методов ограничивается нахождением основного состояния системы при 0 К. Современный метод $LDA+DMFT$ [V.I. Anisimov, A.I. Poteryaev, M.A. Korotin, A.O. Anokhin, G. Kotliar. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 7359 (1997)], являющийся комбинацией приближения локальной электронной плотности (LDA) [V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).] и динамической теории среднего поля ($DMFT$) [V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997)], позволяет описывать фазовые переходы в парамагнитных фазах при различных температурах.

Поэтому в настоящей работе выполнено исследование перехода изолятор – металл при уменьшении объема ячейки орторомбического сульфида BaCoS_2 в рамках $LDA+DMFT$ подхода, учитывающего динамику кулоновских взаимодействий. Был вычислен объем, при котором наблюдается переход изолятор – металл в парамагнитном BaCoS_2 . Определены зависимости электронного спектра и значения магнитного момента на ионах Co от давления.

Результаты расчетов в рамках $LDA+DMFT$ подхода спектральной функции, $A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \Sigma(\omega)$, мнимой части собственно энергетической части, $\text{Im} \Sigma(i\omega_n)$, среднего значения локального магнитного момента на ионах Co , $M = \sqrt{\langle \mu_z^2 \rangle}$, и суммарной заселенности $3d$ -орбиталей Co в зависимости от объема ячейки BaCoS_2 при температуре 370 К ($\beta=30 \text{ eV}^{-1}$), выше T_N , представлены на рис. 4-6. Из рис. 2.8.4 видно, что спектральная функция (аналог плотности состояний) для пяти $3d$ -состояний Co при исходном объеме ($V/V_0=100\%$) ячейки BaCoS_2 имеет запрещенную щель $\sim 0.3 \text{ eV}$. Эта величина близка к результату нашего $LDA+U$ расчета, 0.47 eV , и уменьшена за счет температурного размытия спектра. При уменьшении объема ячейки до 97% от экспериментального объема запрещенная щель “схлопывается”, и наблюдается небольшой провал электронной плотности $3d$ -состояний Co . Такое изменение спектральной функции свидетельствует о начале перехода изолятор – металл. Наконец, для состава с объемом $V/V_0=94\%$ вид спектральной функции для d -орбиталей Co соответствует электронному спектру металла с существенным вкладом $3d$ -состояний Co на уровне Ферми.

Наряду со спектральными функциями d -орбиталей Co критерием оценки критического объема, при котором наблюдается переход изолятор – металл, является вид зависимости мнимой части собственно энергетической части от мацубаровских частот, $\text{Im} \Sigma(i\omega_n)$, для $3d$ -орбиталей Co . В

расчете на формульную единицу BaCoS_2 пяти "ветвям" функции $\text{Im}\Sigma(i\omega_n)$, соответствуют пять $3d$ -орбиталей Co . Как известно из модельных расчетов (см., например, рис. 6 в [30]), имеется соответствие между характером энергетического спектра и видом зависимости $\text{Im}\Sigma(i\omega_n)$. При

$$\left. \frac{\partial \text{Im}\Sigma(i\omega_n)}{\partial (i\omega_n)} \right|_{i\omega_n \rightarrow 0} < 0$$

и наличии минимума $\text{Im}\Sigma(i\omega_n)$, при некотором значении $i\omega_n$, не близким к нулю, соответствующая спектральная функция имеет металлический характер (ненулевое значение на уровне Ферми). При $\text{Im}\Sigma(i\omega_n)$, возрастающей на всем интервале $i\omega_n$, спектральная функция соответствует изолятору. Из рис. 2.8.5 видно, что при объеме ячейки $100\%V_0$ поведение мнимой части собственно энергетической части $\text{Im}\Sigma(i\omega_n)$, по крайней мере для четырех d -орбиталей Co соответствует изоляторному характеру электронного спектра. Следует отметить, что подобные функциональные зависимости $\text{Im}\Sigma(i\omega_n)$, получены в результате расчетов и для более высоких температур, 550 К и 1100 К. Различия функций $\text{Im}\Sigma(i\omega_n)$, для объемов ячейки $97\%V_0$ и $100\%V_0$ невелики и наблюдаются в окрестности $i\omega_n \sim 0.3$, $\text{Im}\Sigma(i\omega_n) = 2$. Вид зависимости мнимой части собственно энергетической части от мацубаровских частот $\text{Im}\Sigma(i\omega_n)$, при уменьшении объема элементарной ячейки до $94\%V_0$ для всех d -орбиталей Co соответствует металлическому типу проводимости.

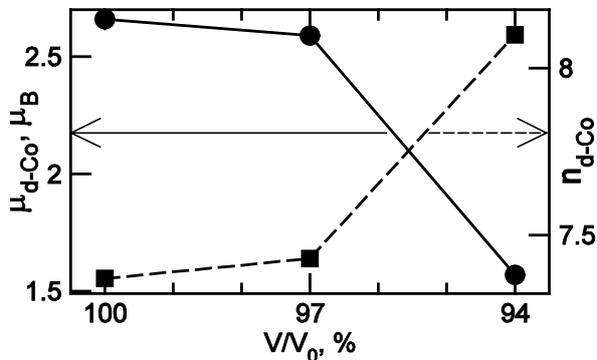


Рис. 2.8.6. Зависимость среднего значения локального магнитного момента и суммарной заселенности d -орбиталей Co от объема BaCoS_2 из $LDA+DMFT$ расчетов.

Среднее значение локального магнитного момента на ионах Co $M = \sqrt{\langle \mu_z^2 \rangle}$ и суммарная заселенность $3d$ -орбиталей Co (рис. 6) меняются незначительно при уменьшении объема ячейки BaCoS_2 до $97\%V_0$ и резко при уменьшении объема ячейки до $94\%V_0$. Так, из анализа результатов расчета усредненного локального парамагнитного момента на $3d$ -орбиталях ионов Co (рис. 2.8.6) следует вывод о переходе ионов кобальта из ВС с магнитным моментом, μ , равным $2.66 \mu_B$ для состава с $V/V_0=100\%$ в НС с $\mu = 1.57 \mu_B$ для состава с $V/V_0=94\%$.

Полученные расчетные данные позволяют заключить, что начало перехода изолятор – металл в парамагнитном BaCoS_2 наблюдается при небольшом уменьшении объема ячейки до $97\%V_0$. Рассчитанный в сложном сульфиде кобальта переход при температуре 370 К хорошо коррелирует с экспериментальной Т-р диаграммой [Y. Yasui, 1997], где переход изолятор – металл обнаружен

при давлении $p \sim 12$ kbar. Кроме того, происходит изменение спинового состояния ионов Co^{2+} . Данный факт подтверждается экспериментальной работой [Н. Harashina, 1997], авторами которой было зафиксировано уменьшение магнитного момента в АФМ BaCoS_2 с увеличением давления: $\mu = 2.9 \mu_B$ при $p=0$; $\mu = 2.7 \mu_B$ при $p=14$ kbar и $\mu = 1.4 \mu_B$ при $p=15$ kbar. Можно предположить, что тенденция изменения магнитного момента при действии гидростатического давления в парамагнитном сульфиде сохраняется. Другим экспериментальным фактом, косвенно подтверждающим, что переход изолятор – металл сопровождается переходом ионов Co^{2+} из ВС в НС состояние в BaCoS_2 – наличие подобного перехода в системе $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{1.87}$ при давлении ~ 10 kbar [J.-S. Zhou, W.J. Zhu, J.B. Goodenough, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 10699 (2002)].

(Ответственные исполнители – Зайнуллина В.М., к.ф.-м.н., н.с., Н.А. Скориков, к.ф.-м.н., с.н., М.А. Коротин д.ф.-м.н., г.н.с.). Основные результаты опубликованы в статье В.М. Зайнуллиной, Н.А. Скорикова, М.А. Коротина. Описание перехода изолятор-металл под давлением в BaCoS_2 в рамках LDA+DMFT- подхода. // *Физика твердого тела.* -2012. -Т.54. -С. 1749-1753.

2.8.2. Влияние легирования атомами p-, d-элементов на электронную структуру, оптические, магнитные свойства и фотокаталитическую активность диоксида титана со структурой анатаза методом TB-LMTO-ASA в приближении LSDA+U.

Электронная структура, оптические свойства и фотокаталитическая активность V,Bi,B,C,N легированного и V-C, Bi-C со-легированного анатаза. В последние годы проводятся активные экспериментальные и теоретические исследования оксидных полупроводников в качестве материалов для фотоэлектрического (полупроводниковые солнечные элементы) и фотохимического (фотолиз воды, фотокаталитическое окисление органических соединений) преобразования солнечной энергии [К. Nakata et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* -2012 –V.13. –P.169; Guo-Ying Zhang et al., *Materials Research Bulletin.* -2012. -V.47. –P.625; Т. Yamamoto et al., *Phys. Rev. B.* -2012. –V.85. –P.033104; К. Yang et al. *J.Phys.Chem.C.* -2009. -V.113. -P.2624]. Наряду с возможностью решения энергетической проблемы, не менее актуальным и востребованным направлением применения неорганических фотокатализаторов является их использование в приборах очистки воды и воздуха от органических соединений и болезнетворных микроорганизмов. Экологический аспект применения фотокатализаторов, в частности, оксида титана в настоящее время становится важным. Следует отметить, что перспективным материалом для фотокатализа является ограниченное число полупроводников как например, оксид титана(IV). TiO_2 характеризуются высокой химической стойкостью, низкой стоимостью, не токсичен. Диоксид титана со структурой рутила и анатаза с запрещенной щелью 3.0-3.2 эВ активен в УФ части солнечного света, составляющей лишь 5% от всего спектра солнечного излучения. Существенным недостатком диоксида титана является

низкая активность в области видимого света. В связи с этим, актуальной задачей является поиск условий получения фотокатализатора на основе диоксида титана, активного в видимой и ИК

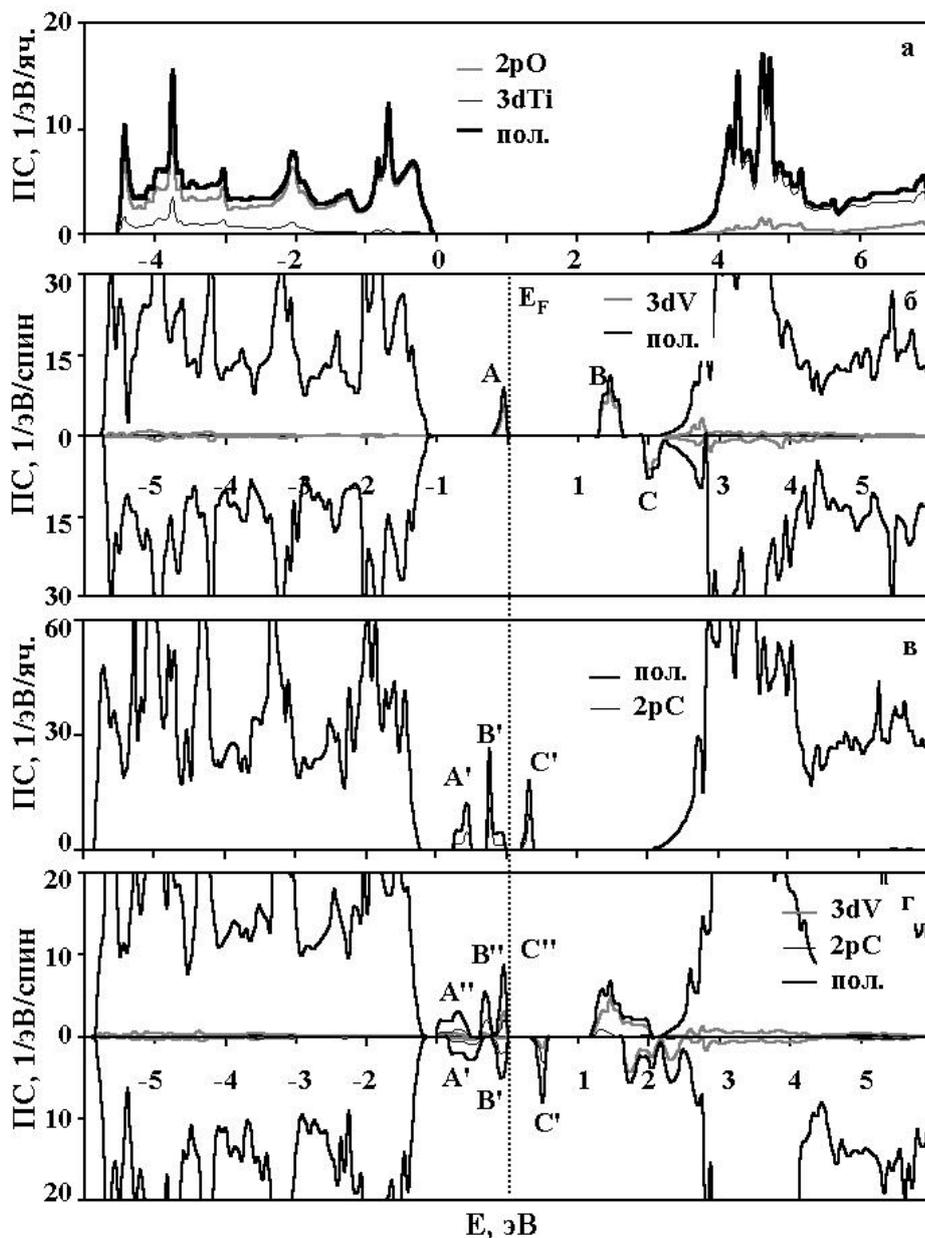


Рис.2.8.7. Полные и парциальные плотности состояний, ПС, для TiO₂ (а), Ti_{1-x}V_xO₂ (б) TiO_{2-y}C_y (в) и Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y (г) со структурой анатаза. Уровень Ферми соответствует 0.0 эВ.

областях солнечного спектра.

В своей работе мы основывались на фундаментальных положениях теории фотокатализа, которые приводятся в обзорах по этой проблеме [M.Kaneko, I.Okura. In *Photocatalysis, Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlin- New York. -2002. -P.356]. В частности из первого закона фотохимии следует, что полупроводник поглощает фотоны с энергией большей, чем энергия его запрещенной щели при этом эффективность его работы в качестве фотокатализатора определяется его способностью под действием света создавать пары электрон-дырка, где электрон находится в зоне проводимости фотокатализатора, а дырка - в валентной зоне. Затем электрон и дырка диффундируют к поверхности фотокатализатора и принимают участие в полезных химических реакциях с адсорбированными на поверхности донорными или акцепторными молекулами. Интенсивность поглощения фотонов (эффективность фотокатализатора) определяется, главным образом, видом ЭС поглотителя в области запрещенной щели. В случае действия фотонов видимого света интервал значений запрещенной щели полупроводника должен находиться в диапазоне энергий от 1.6 эВ и выше. Для получения фотокатализаторов, активных в видимой области спектра, т.е. увеличения фотокаталитической активности ОП, мы целенаправленно модифицировали их электронную структуру, а следовательно оптические и фотокаталитические свойства с помощью введения добавок *p*- и *d*-элементов.

Электронная структура и оптические свойства анатаза, легированного ванадием и углеродом. Экспериментально установлено, что введение *2p*- и *3d*- элементов [O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33 (2004); U. Diebold. *Surface Science Reports*. **48**, 53(2003); X. Chen, S.S. Mao. *Chem. Rev.* 107(7), 2891 (2007)] приводит к существенному повышению фотокаталитической активности диоксида титана. В частности, для *3d*-легированного TiO₂ ФКА повышается в ряду добавок переходных металлов в направлении Ni → Fe → Mn → Cr → V. Теоретические исследования ЭС TiO₂ легированного ванадием немногочисленны [Y. Wang, D.J. Doren. *Solid State Commun.* **136**, 142 (2005); X. Du, Q. Li, H. Su, J. Yang. *Phys.Rev.B* **74**, 233201 (2006)] и методически небезупречны. Известно, что допирование диоксида титана малым количеством *s*- или *d*-элемента приводит к появлению примесных состояний внутри запрещенной щели. Энергия этих состояний может быть правильно вычислена в схеме LDA+U при обязательном условии корректного выбора атомного кулоновского параметра U

как для атома переходного металла, так и для атома титана. Кроме того, результаты данных работ нельзя использовать для оценки изменений в оптическом спектре диоксида титана при допировании. Для оценки оптического поглощения требуются расчеты диэлектрической функции материала.

В связи с отмеченными обстоятельствами мы предприняли новое теоретическое исследование с целью изучить влияние легирования атомов V и C на электронный спектр, спектр поглощения и возможную фотокаталитическую активность диоксида титана со структурой анатаза. В работе использовали первопринципный метод теории функционала электронной плотности TB-LMTO-ASA, дополненный учетом кулоновских корреляций и обмена в приближении LSDA+U. Метод позволил получить ЭС диоксида титана с учетом спиновой поляризации, и изучить влияние атомов ванадия и углерода на электронный спектр и оптические характеристики TiO₂.

На рис. 2.7.7 приводятся полные и парциальные плотности состояний для стехиометрического анатаза и анатаза, легированного ванадием и углеродом, полученные в приближении LDA+U. Запрещенная щель (непрямой переход из точки Z в точку Г) стехиометрического TiO₂ для LDA-приближения составляет 2.2 eV, т.е. занижена по сравнению с экспериментом на 1 eV. Значение запрещенной щели из LDA+U-расчетов (рис.2.8.7а), равное 3.2 eV, совпадает с её экспериментальным значением, что позволяет использовать эти данные для расчета оптических характеристик TiO₂. Согласно расчетам, в ЭС TiO₂ (рис. 2.7.7а) можно выделить три полосы электронных состояний: полосу полуустовных 2s-состояний кислорода в интервале энергий от – 17.2 eV до – 15.5 eV (на рисунках не показана), валентную полосу шириной 4.7 eV, образованную гибридными 3dTi, 2pO-состояниями и полностью занятую электронами, и зону проводимости шириной 4.5 eV, построенную в основном 3d-состояниями атомов титана. Гибридизация состояний титана и кислорода приводит к существенному расщеплению 3d-полосы на низкоэнергетические состояния t_{2g}-симметрии и высокоэнергетические состояния e_g-симметрии. Форма, положение и природа полос в электронном энергетическом спектре TiO₂ в LDA+U-приближении хорошо согласуются с данными оптической и фотоэмиссионной спектроскопии [Н. Tang, Н. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri. Solid State Commun. **87**, 847 (1993).] и с результатами предыдущих расчётов [Y. Wang, D.J. Doren. Solid State Commun. **136**, 142 (2005).]. Это служит подтверждением корректности использования приведенных выше параметров обмена и корреляции. Полная и парциальные плотности состояний для Ti_{1-x}V_xO₂ (x = 0.0625) с одним атомом ванадия в расчете на суперячейку для LSDA+U методов расчета приводятся на рис. 2.7.7б. Из результатов LSDA- расчетов, т.е. без учета поправок на корреляцию и обмен, следует полуметаллический характер электронного спектра Ti_{1-x}V_xO₂, что противоречит наблюдаемому в эксперименте наличию полупроводниковых свойств у Ti_{1-x}V_xO₂, x = 0.05. Учет корреляционной поправки для атомов V и Ti в LSDA+U-схеме позволяет получить полупроводниковую

электронную структуру для $Ti_{1-x}V_xO_2$ с запрещенной щелью 1.33 eV (рис. 2.8.7b). Из вида плотностей состояний для стехиометрического (рис. 2.6.7a) и легированного ванадием (рис. 2.8.7b) диоксида титана следует, что их спектры близки, за исключением присутствия трех полос примесных состояний **A**, **B**, **C** в области запрещенной щели в ЭС легированного диоксида. Примесная полоса **A** образована d_{xy} -орбиталью атома ванадия со спином вверх, содержит один электрон и находится на 0.8 eV выше валентной зоны. При энергии выше уровня Ферми на 1.3 eV располагается полоса пустых состояний **B**, построенных из d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей атома ванадия со спином вверх, тогда как примесная полоса **C**, состоящая из d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей **V** с добавкой орбитали d_{xy} , размещается у дна зоны проводимости и перекрывается с её краем. Положение этих полос в области запрещенной щели хорошо коррелирует с положением трех уровней атома ванадия в ЭС легированного ванадием диоксида титана со структурой рутила, полученным на основе экспериментальных исследований [K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida. J.Phys.Chem.Solids **40**, 1129 (1979)]. В данных экспериментах было показано, что уровни **A** и **B** имеют относительно края зоны проводимости энергии, соответственно, – 2.1 eV и – 0.8 eV, а уровень **C** находится выше края зоны проводимости.

На рис. 2.8.7в приводятся полные и парциальные плотности состояний для TiO_2 , допированного углеродом, согласно LDA+U-схеме расчета. Электронный спектр фазы $TiO_{2-y}C_y$ (рис. 2.8.7в) при $y = 0.0625$ при расчете по методу LDA соответствует металлу, в котором уровень Ферми пересекает плотность примесных состояний в минимуме электронной плотности, $n(E_F) \sim 6 \text{ states}/(\text{eV} \cdot \text{cell})$. При учете корреляционных эффектов (LDA+U-схема) в электронном спектре (рис. 7в) над уровнем Ферми появляется небольшая, шириной примерно 0.2 eV, запрещенная щель. При переходе от TiO_2 (рис.2.7.7a) к $TiO_{2-y}C_y$ (рис. 2.8.7в) положение и ширина валентной зоны и зоны проводимости сохраняются без существенных изменений. Главная особенность электронной структуры фазы $TiO_{2-y}C_y$ - это наличие трех **A'**-, **B'**- и **C'**-полос в области запрещенной щели, состоящих в основном из $2p$ -состояний атомов углерода. В частности, полоса заполненных состояний **A'** у потолка валентной зоны, определяется $2p$ -орбиталями атомов углерода, $2p$ -состояниями атомов кислорода и $3d$ -состояниями атомов **Ti** в отношении примерно 4.6 : 4.1 : 2.4. При энергии относительно уровня Ферми – 0.15 eV находится заполненная двумя электронами полоса **B'**, а вблизи центра запрещенной щели располагается пустая примесная полоса **C'**.

Изменение ЭС при совместном присутствии двух типов дефектов, атома углерода в кислородной подрешетке, C_O , и дефекта замещения атома титана на атом ванадия, V_{Ti} , рассматривали на примере состава $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$ при $x = 0.0625$ и $y = 0.0625$. Расчет электронного спектра ферромагнитного $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$ был выполнен для трех конфигураций дефектов C_O и V_{Ti} , в которых атом ванадия занимал постоянную позицию **V** (0, 0, 0), а атом углерода помещали в

разные позиции: O1 (конфигурация 1), O2 (конфигурация 2) и O3 (конфигурация 3). Результаты LSDA+U-расчетов полной энергии, E_{tot} , для трех конфигураций дефектов показывают, что при

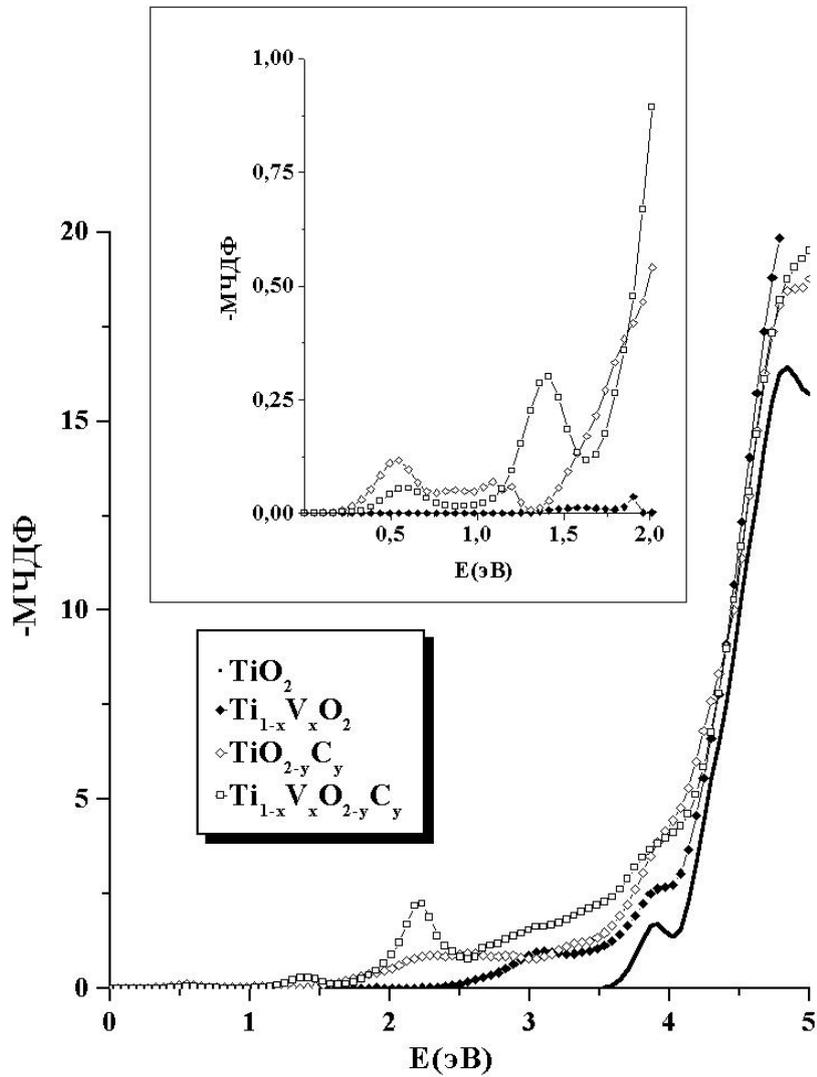


Рис.2.8.8. Зависимость мнимой части диэлектрической функции (МЧДФ) от энергии возбуждения для TiO_2 , $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$.

увеличении расстояния ванадий-углерод от $d(\text{V}-\text{C}_{01}) = 1.934 \text{ \AA}$ к $d(\text{V}-\text{C}_{02}) = 1.979 \text{ \AA}$ и до $d(\text{V}-$

$C_{O3}) = 5.492 \text{ \AA}$ наблюдается уменьшение E_{tot} по абсолютной величине, при этом образование диполя $V-C_{O1}$, где C_{O1} - атом углерода в позиции атома кислорода в базовой плоскости VO_5C октаэдра, оказывается энергетически выгодным. На рис. 2.8.7г приводятся полная и парциальные плотности состояний для конфигурации $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$ с диполем $C-V$. Электронный спектр $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$ соответствует полупроводнику с значением запрещенной щели (ЗЩ) 0.38 eV . Присутствие атома ванадия в $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$, в сравнении с составом $TiO_{2-y}C_y$, приводит к спиновой поляризации электронного спектра и появлению дополнительных A' -, B' -, C' -полос со спином вниз, которые сдвинуты в более высокоэнергетическую область ЭС по отношению к A'' -, B'' -, C'' -полосам со спином вверх. Большой вклад от $2pC$ -состояний наблюдается для всех шести полос, за исключением полосы C'' , где вклад $3d_{xy}$ -состояний атомов ванадия оказываются существенным (рис. 2.8.7г), что объясняется простым наложением ЭС двух составов $Ti_{1-x}V_xO_2$ (рис. 2.8.7б) и $TiO_{2-y}C_y$ (рис. 2.8.7в). Присутствие атома ванадия в ближайшем окружении атома углерода приводит к уширению (в сравнении с ЭС состава $Ti_{1-x}V_xO_2$) более чем в два раза незанятых d_{xz} -, d_{yz} -полос со спином вверх и спином вниз и их перекрыванию с металлической зоной проводимостью, что существенно понижает энергию возможных электронных переходов.

Количественная оценка влияния допирования на оптическое поглощение, а следовательно и на фотокаталитическую активность диоксида титана, может быть получена из мнимой части диэлектрической функции (МЧДФ), пропорциональной коэффициенту поглощения света кристаллом [Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М. (1974). 472р.]. МЧДФ (рис.2.7.8), при допировании ванадием появляется поглощения с началом при энергии около 2 eV и максимумом при энергии около 3 eV , при допировании углеродом – существенное поглощение с энергией около 2.3 и 2.6 эВ . В целом, из рис. 8 следует, что C -допирование приводит к более сильному, чем V -допирование, поглощению в видимой области. При совместном C,V -допировании имеются максимумы поглощения вблизи энергий 1.4 эВ и 2.2 эВ , а поглощение при более высокой энергии превышает поглощение как при углеродном допировании, так и при допировании только ванадием. Увеличение поглощения света повышает фотокаталитическую активность C,V -допированного анатаза в сравнении как с чистым анатазом, так и анатазом, легированным по одной из подрешеток. Экспериментальное определение фотокаталитической активности вискеров C,V -допированного анатаза в реакции окисления гидрохинона, подтвердило рост активности допированных материалов при облучении ультрафиолетовым и синим светом [В. Н. Красильников и др., Журнал неорганической химии. -2009. -Т.55. -С.1258].

Итак, в нашем случае исследования анатаза, допированного ванадием и углеродом, возрастание скорости фотоокисления гидрохинона согласуется с прогнозируемым появлением электронных состояний внутри запрещенной зоны, приводящем к увеличению оптического

поглощения в видимой и УФ- области. Возрастание интенсивности фотокаталитической реакции при допировании анатаза углеродом или одновременно ванадием и углеродом было отмечено также в работе [X. Yang, Ch. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, K. Klabunde. Journal of Catalysis **252**, 296 (2007)], в которой изучалась декомпозиция ацетальдегида [В.М. Зайнуллиной, В.П. Жукова, В.Н.Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова. Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, легированного легированного ванадием и углеродом. // Физика твердого тела. -2010. -Т.52. -С. 253-26.]

Электронная структура и оптические свойства анатаза, легированного висмутом и углеродом. Оптические свойства диоксида титана, легированного *np*-металлами, $n = 4 \div 6$, такими как Bi, Pb, Sn, Sb, мало изучены экспериментально и требуют теоретического анализа. Недавно, в Bi-легированных образцах диоксида титана было установлено поглощение в видимой части солнечного спектра [T.Ji, F.Yang, Y. Lv, J. Zhou, J. Sun. Materials Letters. **63**, 2044 (2009); J. Xu, M. Chen, D. Fu. Applied Surface Science. **257**, 7381 (2011); H. Li, D. Wang, P. Wang, H. Fan, T. Xie. Chem. Eur. J. **15**, 12521 (2009)]. Авторы этих работ наблюдали также сдвиг оптического поглощения в красную область и повышение ФКА в УФ части спектра для наночастиц диоксида титана с содержанием атомов висмута от 0.1 до 6at.%. Расчеты электронной структуры TiO₂, легированного только висмутом или одновременно висмутом и углеродом, нами не обнаружены. Исключением является теоретическая работа, посвященная изучению ЭС Bi-S со-легированного диоксида титана [R. Long, N.J. English. Molecular Simulation **36**, 618 (2010)].

В связи с отмеченными обстоятельствами мы предприняли новое теоретическое исследование с целью изучить влияние легирования атомами Bi и C на ЭС, спектр поглощения и возможную фотокаталитическую активность диоксида титана со структурой анатаза. В работе для расчета зонных состояний использовали неэмпирический метод теории функционала электронной плотности - метод линеаризованных маффин-тин орбиталей в приближении сильной связи (TB-LMTO), дополненный учетом кулоновских корреляций и обмена в приближении LSDA+U, и приближение RPA (приближение случайных фаз) [J.C. Inkson. Many-body theory of Solids. Plenum Press, N.Y. (1986)] в расчетах диэлектрической функции. Совместное использование этих методов позволило получить ЭС легированного анатаза с учетом спиновой поляризации и изучить влияние атомов висмута и углерода на ЭС и оптические свойства (мнимую и действительную часть диэлектрической проницаемости, показатели поглощения и преломления).

Из вида плотностей состояний для стехиометрического (рис. 2.8.9а) и легированного висмутом (рис. 2.8.9б) анатаза следует, что их ЭС близки, за исключением присутствия частично занятой **D**-полосы примесных состояний шириной 0.45 эВ внутри запрещенной щели TiO₂. Состояния максимума примесной **D**-зоны образованы *2p*-состояниями атомов кислорода, *6s*-состояниями

атомов висмута и $3d$ -состояниями атомов Ti в процентном отношении $59 : 22 : 13$, и находятся на ~ 1.2 eV выше валентной полосы стехиометрического анатаза.

Изменение ЭС при совместном присутствии двух типов дефектов, атома углерода в кислородной подрешетке, C_O , и дефекта замещения атома титана на атом висмута, Bi_{Ti} , мы рассматривали на

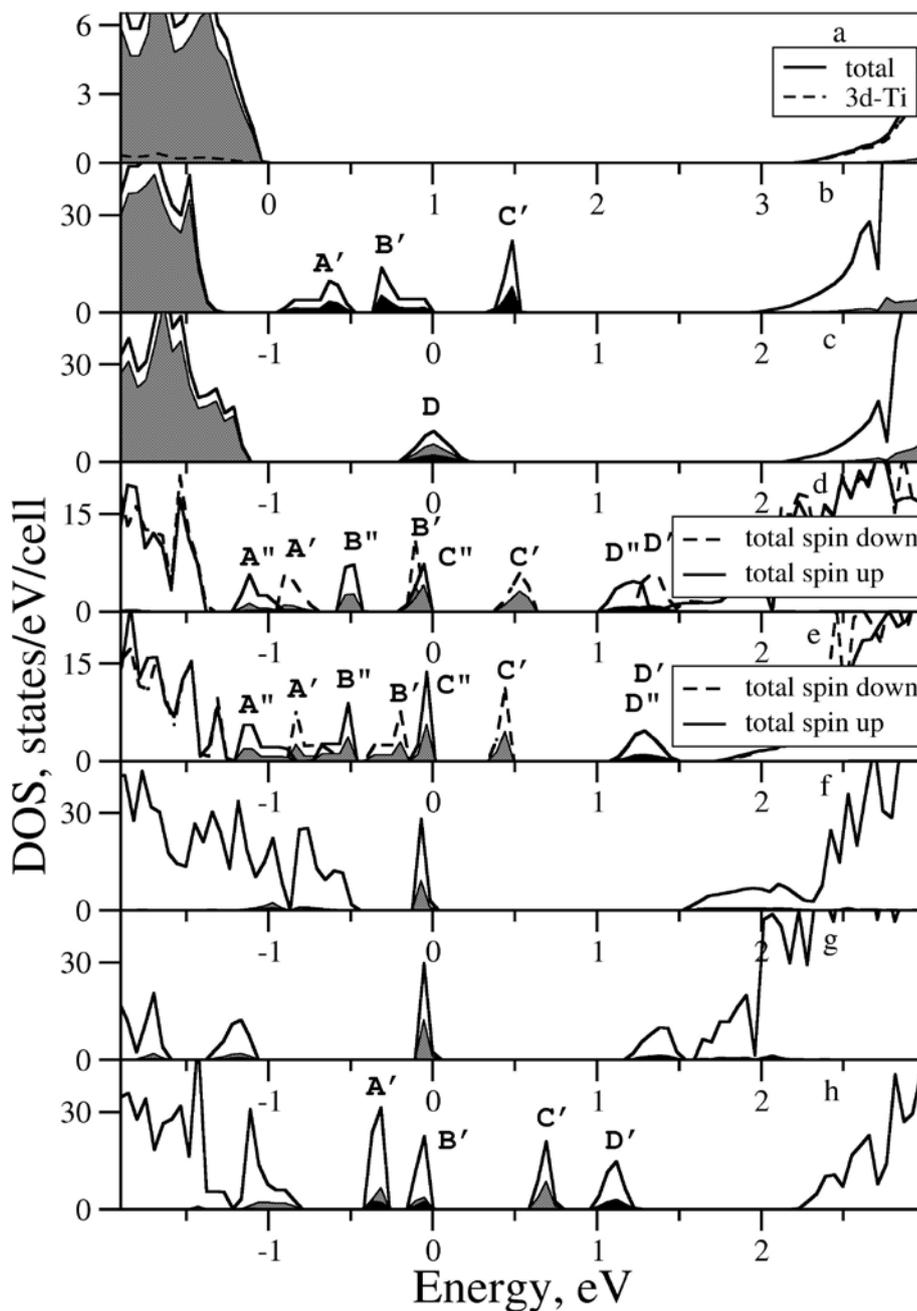


Рис.2.8.9. Результаты LSDA+U-расчета: полные и парциальные плотности состояний TiO_2 (a), $TiO_{2-y}C_y$ (c), $Ti_{1-x}Bi_xO_2$ (b), $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ для конфигурации 1 (d) и конфигурации 2 (e), $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ для конфигурации I (f), конфигурации II (g) и конфигурации III (h) в расчете на примитивную ячейку Ti_2O_4 (a) и сверхячейку $Ti_{16-x}Bi_xO_{32-y}C_y$ (b-h). Серым цветом показаны парциальные плотности $2p-O$ (a-c) и $2p-C$ (d-h) состояний, черным цветом - парциальные плотности $2p-C$ (b) и $6s-Bi$ (c-h) состояний. Нуль на шкале энергии соответствует уровню Ферми.

примере составов $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ и $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ при $x = 0.0625$ и $y = 0.0625$. Расчет электронного спектра $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ был выполнен для двух пространственных конфигураций дефектов C_O и Bi_{Ti} , в которых атом висмута занимал постоянную позицию $Bi(0, 0, 0)$, а атом углерода помещали в разные позиции: в позицию $O2$ в первой координационной сфере атома висмута на расстоянии $d(Bi-O2) = 2.184 \text{ \AA}$ (конфигурация 1) и в позицию $O3$ на максимальном расстоянии $d(Bi-O3) = 5.29 \text{ \AA}$ (конфигурация 2). На рис. 2.8.9d,e приводятся полные и парциальные плотности состояний для конфигурации 1 и конфигурации 2. ЭС $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ соответствует полупроводниковой проводимости со значением запрещенной щели 0.38 eV для конфигурации 1 и 0.35 eV для конфигурации 2. Из рисунков 9d,9e для плотностей состояний $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ видно, что три A'' -, B'' -, C'' - полосы для спина вверх и соответствующие им A' -, B' -, C' – полосы для спина вниз, состоящие из гибридных $C2p$ - $O2p$ -состояний, располагаются в низкоэнергетической части ЗЩ стехиометрического TiO_2 . Состояния D' - и D'' - полос построены из $2p$ -состояний кислорода и добавок $6s$ -состояний висмута и располагаются у дна зоны проводимости. В сравнении с положением их аналога, D -полосы в ЭС соединения $Ti_{1-x}Bi_xO_2$ (рис.9с), в ЭС $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ (рис.2.8.9d,2e) D' -, D'' -полосы антисвязывающих $Bi6s$ - $O2p$ -состояний смещены в высокоэнергетическую область ЗЩ.

На примере расчетов для трех пространственных конфигураций дефектов нами был изучен эффект увеличения концентрации примесных атомов Bi в соединении $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$. В конфигурациях I, II, III один атом висмута помещали в позицию $Ti1$ и его положение не изменялось для всех конфигураций, а второй атом помещали в позиции $Ti3$ или $Ti2$. При этом в конфигурации I атом углерода находился в позиции $O1$, мостиковой между позициями $Ti1$ и $Ti3$, в конфигурации II – в позиции $O2$, мостиковой между позициями $Ti1$ и $Ti2$, а в конфигурация III - в позиции $O4$, удаленной от атомов $Ti1$ и $Ti2$ (рис.2.7.1). В данном ряду конфигураций расстояние между атомами висмута изменяется от 3.742 \AA до 3.145 \AA и до 3.448 \AA , а расстояние $Bi-C$ монотонно увеличивается от 2.02 \AA до 2.06 , 2.11 \AA и до 5.13 \AA . Для всех конфигураций $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ полученное решение немагнитно. Полные и парциальные плотности состояний для конфигураций I-III $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ представлены на рисунках 9f-h. Из результатов расчета следует, что в отличие от ранее рассмотренного случая одного атома висмута на сверхячейку $Ti_{15}BiO_{31}C$, спиновая поляризация для конфигураций I-III с двумя атомами висмута на сверхячейку $Ti_{14}Bi_2O_{31}C$ маловероятна. В этом случае реализуется полная компенсация переноса заряда между матрицей и атомами примеси: два атома висмута являются донорами двух электронов, а один атом углерода – донором двух дырок. Полупроводниковый характер электронных спектров (рис.9f-h) сохраняется для всех конфигураций $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$. В ряду конф. I \rightarrow конф. II \rightarrow конф. III значение ЗЩ изменяется от 1.52 eV через 1.19 eV и до 0.62 eV . ЭС конфигураций I, II сильно отличаются от ЭС конфигурации III по форме, положению и количеству примесных полос в

области ЗЦ. Для конфигурации I и конфигурации II в области энергий около -0.1 eV находится полностью заполненный пик состояний с доминирующим вкладом $2p$ -состояний углерода. Полосы гибридных $C2p-O2p$ - состояний с добавками $6s$ -состояний Bi располагаются вблизи потолка валентной полосы и дна зоны проводимости. Для конфигурации III, при большом расстоянии между атомами углерода и висмута, в ЭС $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ можно выделить четыре пика, расположенных вблизи центра ЗЦ. Две заполненные низкоэнергетические полосы **A'**, **B'**, состоящие из $2p$ -состояний O с вкладами от $2p$ -состояний C и $6s$ -состояний Bi размещаются вблизи энергий -0.4 eV и -0.1 eV относительно уровня Ферми. Две свободные примесные полосы:

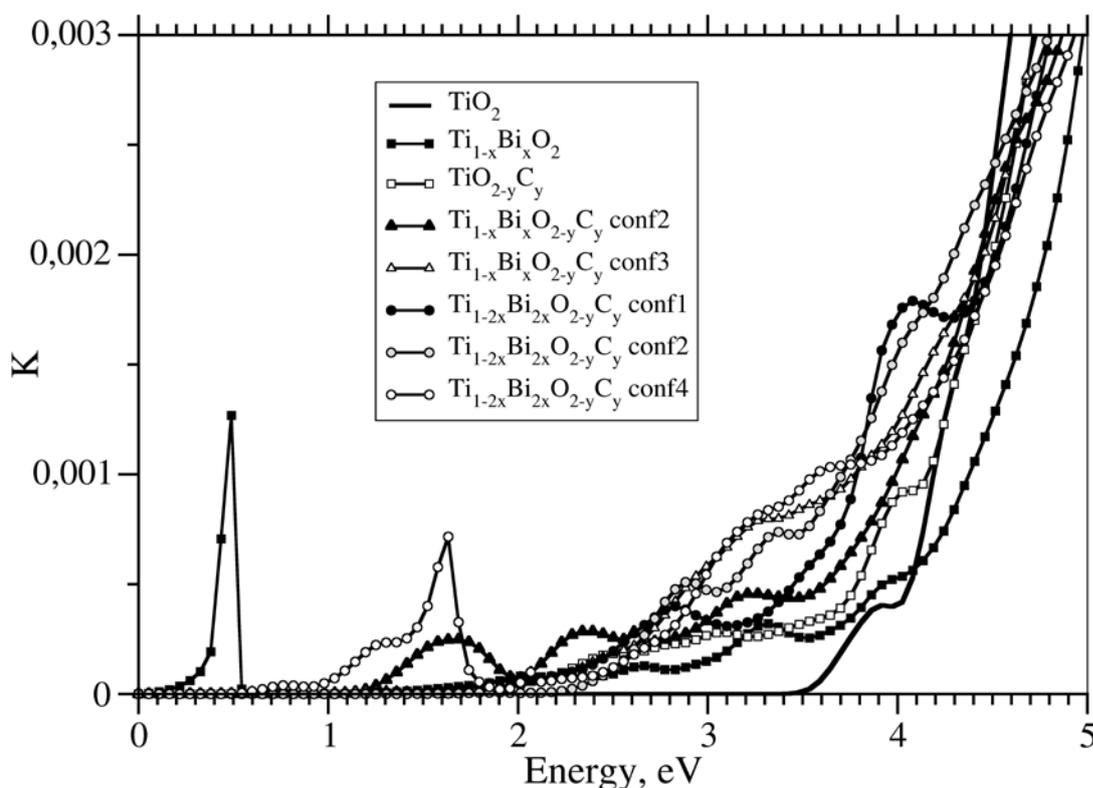


Рис.2.8.10. Зависимость оптического поглощения от энергии падающего фотона для TiO_2 , $TiO_{2-y}C_y$, $Ti_{1-x}Bi_xO_2$, $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ (конфигурации 1,2), $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ (конфигурации I-III).

C' полоса с доминирующим вкладом $2p$ -состояний C и **D'** полоса гибридных $Bi6s-O2p$ - состояний, располагаются выше на энергетической шкале с максимумами при энергиях 0.7 eV и 1.2 eV. Таким образом, при совместном присутствии двух типов дефектов, атома углерода в кислородной подрешетке и атомов висмута в позициях атомов титана, наблюдается увеличение

числа примесных полос и понижение энергии возможных электронных переходов в сравнении с Vi - или C -легированным анатазом и, как следствие, возможно повышение поглощения и

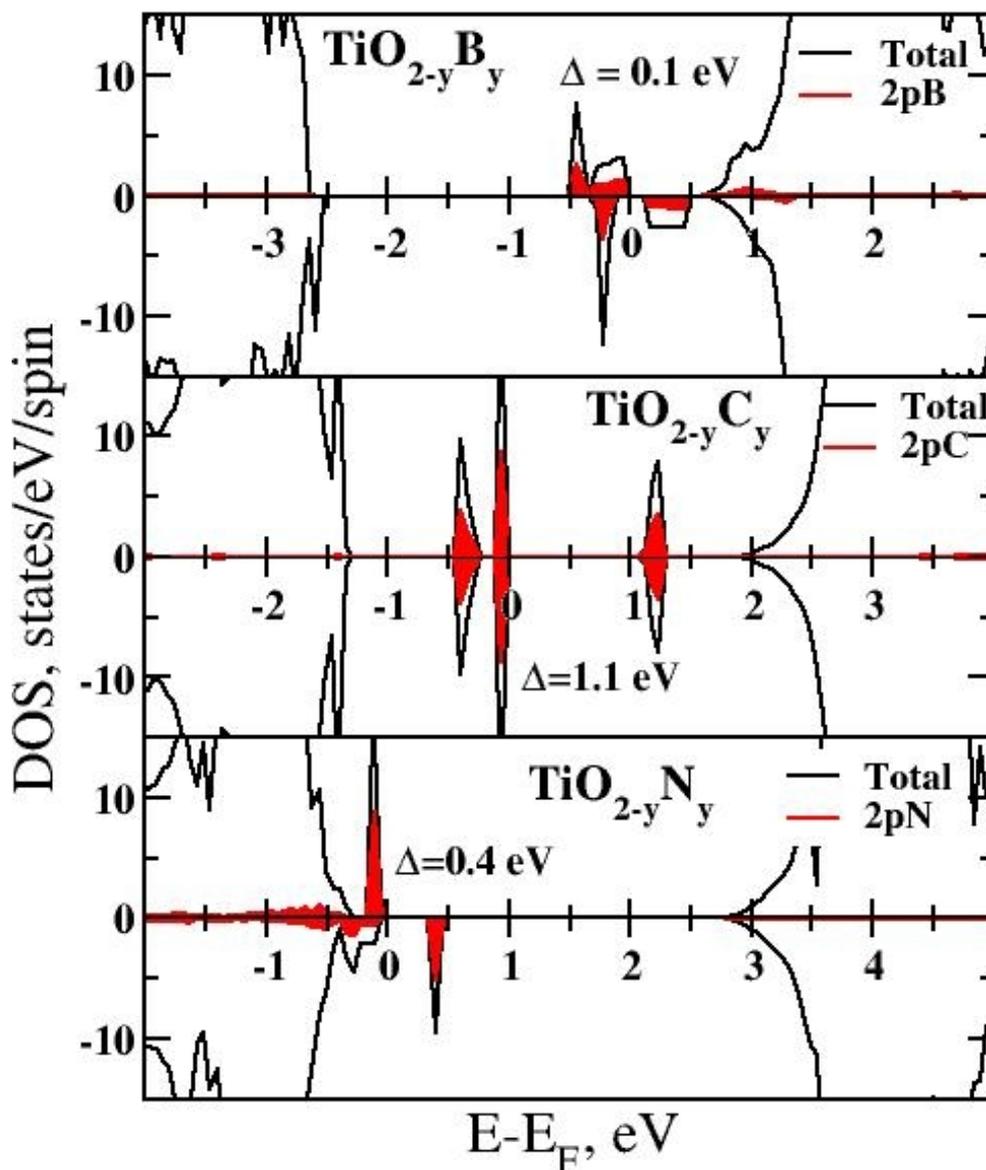


Рис.2.8.11. Полные и парциальные (красные области) $2p$ -плотности состояний для ферромагнитного $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, немагнитного $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и ферромагнитного $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$. Положительные и отрицательные DOS отвечают электронам с противоположной проекцией спина.

фотокаталитической активности углерод-висмут со-легированных составов.

Расчёты оптического поглощения показали (рис.2.8.10), что при Vi - или C -легировании следует ожидать поглощения в видимой области и усиления поглощения в области ближнего ультрафиолета (УФ), в сравнении со стехиометрическим диоксидом титана. Результаты данных расчетов подтверждаются экспериментом [Т. Ji et. al., J. Sun. Materials Letters. 63, 2044 (2009); J. Xu et.al., Applied Surface Science. 257, 7381 (2011), Sh. U. M. Khan et. al., Science, 297, 2243 (2002)]. При совместном присутствии двух типов дефектов, атома углерода в кислородной подрешетке и

атома висмута в титановой подрешетке, увеличивается число примесных полос в прифермиевской области, в сравнении с Bi- или C- легированным анатазом, понижается энергия возможных электронных переходов и, как следствие, повышается поглощение в видимой области и в области ближнего УФ. Так, в диапазоне энергий возбуждения электронов от 2 до 4 эВ поглощение повышается в ряду $TiO_2 \rightarrow Ti_{1-x}Bi_xO_2 \rightarrow TiO_{2-y}C_y \rightarrow Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y, Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$, где $x(y)=0.0625$ (рис.2.8.11). В этом же порядке следует ожидать повышения фотокаталитической активности, легированного анатаза [В.М. Зайнуллин, В.П. Жукова. Электронная структура и оптические свойства анатаза, легированного висмутом и углеродом. // Физика твердого тела. -2013. Т. 55. №3, 534-541].

Влияние легирования атомами бора, углерода и азота на электронную структуру и фотокаталитические свойства анатаза. В литературе имеется ряд теоретических работ, посвященных изучению электронной структуры и некоторых физико-химических свойств анатаза и рутила, допированных атомами B, C, N, F, S с использованием разных методов расчета: полнопотенциального метода присоединенных плоских волн (ПП-ППВ), псевдопотенциального метода плоских волн и гибридного метода B3LYP на основе метода Хартри-Фока. Расчеты с использованием этих методов позволили получить новые данные о природе и процессах дефектообразования, структурных изменениях в B,C,N-допированных образцах диоксида титана.

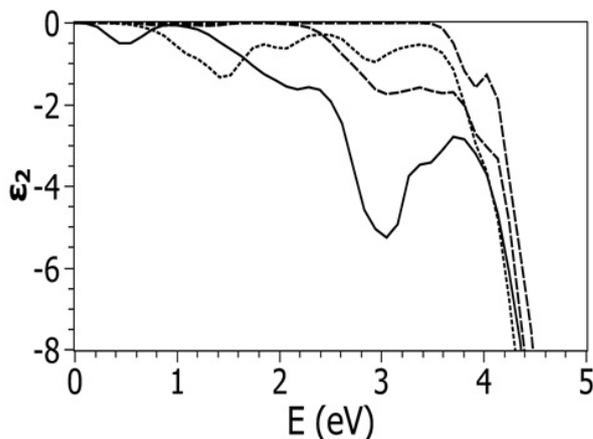


Рис.2.8.12. Зависимость мнимой части диэлектрической функции от энергии возбуждения для $TiO_{2y}TiO_{2-y}B_y, TiO_{2-y}C_y, TiO_{2-y}N_y$

Однако, большинство расчетов прифермиевской области электронного спектра допированного TiO_2 плохо согласуются с результатами эксперимента.

Полные, парциальные плотности состояний, некоторые характеристики электронного спектра, структурные параметры для $\text{TiO}_{2-y}\text{V}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$, $y = 1/16$ приведены на рис. 2.8.11. Для всех составов наблюдается полупроводниковый характер ЭС. Согласно LSDA+U расчетам потолок валентной полосы (ВП) TiO_2 образованный, в основном, p -состояниями кислорода и дно зоны проводимости (ЗП) $\text{Ti}3d$ -характера разделены запрещенной щелью 3.2 eV. Расчетный электронный спектр анатаза хорошо согласуется с данными оптической и фотоэмиссионной спектроскопии. При замещении атома кислорода на атомы В, С, N в области ЗЩ электронного спектра анатаза появляются полосы примесных состояний (рис.2.8.11а-с). В ряду $\text{TiO}_{2-y}\text{V}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ примесные полосы смещаются в низкоэнергетическую область ЗЩ. Основные различия между электронными спектрами легированных составов заключаются в размещении в области запрещенной щели всех примесных полос в случае $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, в то время как для N- и В-легированных составов в перекрывании части примесных полос с ВЗ и ЗП.

Подтверждением правильности рассчитанной электронной структуры для $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ (рис.2.8.11b) является ее соответствие оптическим спектрам поглощения тонких пленок С-легированного TiO_2 . Экспериментальным пикам поглощения с энергией максимума около 2 и 3 eV соответствуют переходы электронов из валентной зоны в свободные примесные состояния и возбуждения из занятых примесных состояний в зону проводимости. Согласно экспериментальным спектрам рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и фотоэлектрохимическим измерениям для тонких пленок легированного азотом анатаза, локализованные $\text{N}2p$ -состояния располагаются у потолка валентной зоны, и заметных изменений значения ЗЩ между ВЗ и ЗП при N-допировании не наблюдается. Расчетные полные и парциальные плотности состояний для $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ (рис.2.8.11с) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Из рис.2.8.11а-с полных и парциальных плотностей состояний для $\text{TiO}_{2-y}\text{V}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ видно, что число возможных возбуждений электронов с участием примесных зон существенно больше для В- и С-легированных составов, чем для N-легированного анатаза. Очевидно, повышению фотокаталитической активности этих соединений, установленному экспериментально, способствует увеличение количества возможных переходов с участием примесных зон. Результаты расчетов мнимой части диэлектрической функции (МЧДФ) подтверждают тенденцию повышения фотокаталитической активности от $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ к $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и далее к $\text{TiO}_{2-y}\text{V}_y$ (рис.2.8.12). Для всех легированных составов поглощение выше, чем поглощение для нелегированного TiO_2 , в котором оно начинается с 3.6 eV. Расчеты предсказывают наличие поглощения для состава $\text{TiO}_{2-y}\text{V}_y$ в ИК области при энергии вблизи 0.5 eV, соответствующего переходам электронов между примесными уровнями со спином вниз. Для $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ аналогичное поглощение с энергией ниже 1 eV пренебрежимо мало. Для $\text{TiO}_{2-y}\text{V}_y$ в видимой области заметное поглощение наблюдается начиная с энергии 1.2 eV, переходит на плато вблизи

2 eV и в дальнейшем возрастает до максимума при энергии 3 eV. В области от 1.8 eV до 4 eV поглощение в В-допированном анатазе значительно превышает поглощение в С- и N-допированном анатазе, т.е. для В-допированных составов можно ожидать максимальной фотокаталитической активности (ФКА). В случае $TiO_{2-y}C_y$ поглощение начинается с энергии примерно 2.4 eV и достигает максимума около энергии 3 eV. Этому поглощению соответствуют как переходы электронов из валентной зоны в примесные незанятые состояния, так и возбуждения электронов с примесных зон в зону проводимости. Полученные расчетные данные для $TiO_{2-y}C_y$ хорошо согласуются с наличием двух пиков поглощения с энергией 2.32 eV (535 nm) и 2.82 eV (440 nm) в тонких пленках С-допированного TiO_2 и показывают, что в видимой области ФКА С-допированного состава выше, чем ФКА N-допированного состава. Для $TiO_{2-y}N_y$ в видимой области имеется поглощение при энергии вблизи 1.5 eV и 2 eV за счет переходов из занятых гибридных $O2p-N2p$ состояний валентной зоны со спином вниз в незанятые примесные состояния с тем же спином. В $TiO_{2-y}N_y$ имеется также поглощение за счет переходов из примесных состояний в состояния зоны проводимости с максимумом около 3 eV.

Итак, показано, что в ряду $TiO_{2-y}N_y \rightarrow TiO_{2-y}C_y \rightarrow TiO_{2-y}B_y$, $y = 1/16$, следует ожидать повышения фотокаталитической активности за счет появления электронных возбуждений с участием примесных зон [В.М. Зайнуллин, В.П. Жукова. Влияние легирования атомами бора, углерода и азота на магнитные и фотокаталитические свойства анатаза. // Физика твердого тела. - 2011. Т. 53. №7, 1284-1291.].

Электронная структура и магнитные свойства ванадий легированного стехиометрического и нестехиометрического диоксида титана со структурой анатаза. Известно [Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, Appl. Surf. Sci 189 (2002) 344. M.S. Park, S.K. Kwon, B.I. Min, Physica B. 328 (2003) 120.2-7], что при введении в матрицу диоксида титана атомов переходных металлов (ПМ) существенно изменяются его магнитные, оптические и фотокаталитические свойства. В частности, в разбавленных полупроводниках со структурой рутила и анатаза был открыт ферромагнетизм, что стимулировало активный рост экспериментальных и теоретических исследований этих соединений. Недавно в тонких пленках V-легированного анатаза был открыт ферромагнетизм при температурах выше 400 K и значении магнитного момента на атомах ванадия равном 4.2 μ_B [N.H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Ruyter. Physica B. 2005, 355, 295.; N.H. Hong, J. Sakai, A. Hassini. Appl. Phys. Lett. 2004, V.84, №14, 2602-2604.6,18]. Материалы на основе диоксида титана относятся к большому классу новых магнитных материалов, перспективных для полупроводниковой спиновой электроники.

Целью нашего исследования стало изучение влияния кислородной нестехиометрии и легирования ванадием на электронный спектр, магнитные моменты и вид магнитного упорядочения в диоксиде титана со структурой анатаза в зависимости от концентрации собственных и примесных дефектов и их взаимного расположения (конфигурации). В работе использовался неэмпирический зонный метод теории функционала электронной плотности ТВ-LMTO в приближении LSDA+U [V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Condens. Matter, **9**, 4, 767 (1997).] (спин-поляризованная версия метода LDA+U), который позволил получить значение запрещенной щели для диоксида титана со структурой анатаза, близкое к их экспериментальному значению 3.2 эВ. В отличие от предыдущих теоретических работ, мы учитывали корреляционные поправки для *d*-орбиталей как атомов титана, так и атомов ванадия.

С использованием неэмпирического зонного метода ТВ-LMTO в приближении LSDA+U изучено влияние кислородной нестехиометрии и легирования атомами ванадия на электронный спектр и магнитные свойства диоксида титана в структуре анатаза. Показано, что возникновению высокотемпературного ферромагнетизма способствует кислородная нестехиометрия и расположение обменно-связанных магнитных атомов и кислородных вакансий в *ac*- и *bc*-плоскостях кристаллической структуры анатаза. При концентрации атомов ванадия в 12.5at.% предпочтителен сверхобменный механизм ферромагнетизма, причем расчетное значение температуры Кюри по сверхобменному механизму (340 К) близко к экспериментальным данным. Образование поляронов вероятно при концентрации ванадия 6.125at.%, но маловероятно при концентрации 12.5%. Результаты расчетов магнитного момента соответствуют экспериментальной тенденции к понижению с ростом концентрации допанта в легированном полупроводнике.

Для ферромагнитного и антиферромагнитного состава $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2$ с концентрацией атомов ванадия 12.5at.% был выполнен расчёт ЭС при двух конфигурациях дефектов. В первой конфигурации два атома ванадия располагали на минимальном расстоянии друг от друга – 3.039 Å, при этом один атом ванадия (V1) помещали в позицию Ti1, другой атом ванадия (V2) - в позицию атома Ti2, т.е. допускали возможность существования диполя V1-V2. Из спин-поляризованных LSDA+U- расчетов полной энергии ячейки следует (табл. 2.8.2), что для первой конфигурации ферромагнитное упорядочение атомов ванадия в $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2$ предпочтительнее антиферромагнитного порядка. Во второй конфигурации атом ванадия (V4) занимает позицию Ti4 на расстоянии 5.458 Å от атома V1, поэтому взаимодействие между атомами V1 и V4 существенно меньше. Для этой конфигурации предпочтительным становится АФМ-

Таблица 2.8.2.

Характеристики магнитного упорядочения (МУ) атомов ванадия для фаз $Ti^{1-x}V^xO_2$, $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2$. Здесь $\Delta E = E_{tot}(AFM) - E_{tot}(FM)$ - разность полных энергий АФМ- и ФМ-упорядочений и J_{ij} - параметр межузельного обменного взаимодействия (знак "-" показывает АФМ тип МУ); μ - полный магнитный момент, $\mu(3dV)$ - часть магнитного момента, принадлежащая $3d$ -состояниям ванадия; Δ_{fg} - значение запрещенной щели.

Характеристика	$Ti^{1-x}V^xO_2$	$Ti^{1-2x}V^{2x}O_2$ конфигурация 1		$Ti^{1-2x}V^{2x}O_2$ конфигурация 2	
	ФМ	ФМ	АФМ	ФМ	АФМ
ΔE , meV/at.V (K)		7.02 (81.5)		-0.88 (-10.3)	
J_{ij} , meV (K)		16.68 (193.7)		0.14 (1.6)	
$J_{ij}(t_{2g}-t_{2g})$, K		197		0	
$J_{ij}(t_{2g}-e_g)$, K		0		2	
$J_{ij}(e_g-e_g)$, K		-3		0	
μ , μ_B	1.0	2.0	0.0	2.0	0.0
$\mu(3dV1)$	0.93	0.95	0.92	0.93	0.93
$\mu(3dV2(4))$	-	0.95	0.92	0.93	0.93
Δ_{fg} , eV	1.33	1.24	1.34	1.29	1.34

упорядочение атомов ванадия (табл. 2.7.2). Из результатов расчётов полной энергии для двух конфигураций магнитного $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2$ следует, что образование диполя V1-V2 возможно, но энергия его диссоциации мала, ~ 0.01 eV. Поскольку эта энергия сопоставима с энергией теплового движения ~ 0.027 eV, при комнатной температуре следует ожидать диссоциацию этих диполей. Отсутствие диполей и кластеров V в матрице диоксида титана со структурой анатаза при комнатной температуре подтверждается снимками пленок ванадий допированного анатаза (5at.%) на магнитном силовом и сканирующем электронном микроскопах [18, 43].

Как видно из табл.2.8.2, магнитный момент, локализованный на d -состояниях атома ванадия $\mu(3dV)$, практически не меняется с ростом концентрации атомов ванадия от $Ti^{1-x}V^xO_2$ к $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2$, со сменой типа магнитного упорядочения и с увеличением расстояния между

атомами ванадия в $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2^{4+}$. Его значение варьирует в пределах $0.94 \pm 0.01 \mu_B$ и хорошо коррелирует с магнитным моментом $1 \mu_B$ на ионе V^{4+} .

В отличие от магнитного момента, тип магнитного упорядочения в $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2^{4+}$ зависит от расстояния между атомами ванадия, d_{V-V} , и меняется с ФМ на АФМ с увеличением d_{V-V} (табл.

2.7.2). Температура Кюри T_C для ФМ $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2^{4+}$ равна 82 К. Из расчетов обменного параметра

J_{ij} по методике [41] для ферромагнитного состава $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2^{4+}$ значение J_{ij} составляет $\sim 16.7 \text{ meV}$ (табл.2.8.2), что согласно модели [41] соответствует величине $T_C = 194 \text{ K}$. Методика [41] позволяет выделить компоненты гайзенберговского обменного параметра, соответствующие взаимодействиям между различными типами атомных орбиталей. Результаты такого разбиения приведены в табл.2.8.2. Из этих данных следует, что ферромагнитные взаимодействия между

атомами ванадия в $Ti^{1-2x}V^{2x}O_2^{4+}$ осуществляются за счет сверхобменных $t_{2g-t_{2g}}$ - взаимодействий.

Основной вклад в эти взаимодействия вносит $V1d^{xy} - Op_{\pi} - V2d^{yz}$ обмен, при этом вклады от $e_g - e_g$ - и $e_g - t_{2g}$ -взаимодействий практически нулевые, что подтверждает отсутствие прямых ферромагнитных взаимодействий. Значения температуры Кюри для ферромагнетика

$Ti^{1-2x}V^{2x}O_2^{4+}$, рассчитанные разными способами, отличаются более чем в два раза, но при этом оба значения температуры магнитного перехода существенно меньше экспериментально наблюдаемой температуры Кюри $\sim 400 \text{ K}$, что не позволяет объяснить наличие высокотемпературного ферромагнетизма в V-легированном TiO_2 только замещением титана на ванадий. Из многочисленных экспериментальных работ известно, что условия синтеза сильно влияют на магнитные характеристики легированного диоксида титана. В частности понижение парциального давления кислорода, высокие температуры синтеза пленок - 923 К приводят к возникновению высокотемпературного ферромагнетизма и высоких магнитных моментов на атомах Co, V в $Co:TiO_{2-\delta}$ $V:TiO_{2-\delta}$. Вероятно, существенное значение в процессе возникновения высокотемпературного ферромагнетизма играют кислородные вакансии. Имеются также теоретические аргументы в пользу влияния кислородных вакансий на магнитное упорядочение.

Изменение ЭС и магнитных свойств при совместном присутствии двух типов дефектов, кислородной вакансии E_O и дефекта замещения атома титана на атом ванадия V_{Ti} , было

рассматривалось на примере составов $Ti^{1-x}V^xO^{2-y}$, $Ti^{1-2x}V^{2x}O^{2-y}$, $x=1/16$, $y=1/32$. Расчеты

электронного спектра $Ti^{1-x}V^xO^{2-y}$ были выполнены для трех ферромагнитных конфигураций

дефектов V_{Ti} и E_O . Изучали ЭС для всех возможных координаций кислородной вакансии относительно примесного атома ванадия при двух минимальных расстояниях между ними и одним почти в 2.5 раза больше. Расстояние между атомом ванадия и кислородной вакансией возрастает от $d(V1-E_{O1}) = 1.934 \text{ \AA}$ для конфигурации 1 до $d(V1-E_{O2}) = 1.979 \text{ \AA}$ для конфигурации 2 и до $d(V1-E_{O3}) = 4.249 \text{ \AA}$ для конфигурации 3. Результаты LDA-расчетов полной энергии E_{tot} для $Ti^{1-x}V^xO^{2-y}$ показывают, что увеличение расстояния между атомом ванадия и кислородной вакансией приводит к уменьшению E_{tot} по абсолютной величине. Поэтому образование диполя $V1-E_{O1}$, где E_{O1} - кислородная вакансия в базовой плоскости искаженного VO_6 октаэдра, т.е. магнитного полярона, оказывается энергетически выгодным. Энергия диссоциации диполя $V1-E_{O1}$ согласно LDA-расчету, оцененная как разность полных энергий конфигурации 1 и конфигурации 3, равна 0.23 eV. Расчетное значение d -орбитального магнитного момента, $\mu(3dV)$, с ростом расстояния $V1-E_O$ меняется незначительно, в пределах $\pm 0.1 \mu_B$. Максимальное значение $\mu(3dV) = 1.82 \mu_B$ наблюдается для конфигурации 2. Расчетное значение магнитного момента $\langle \mu(3dV) \rangle$ для $Ti^{1-x}V^xO^{2-y}$ вдвое больше, чем $\mu(3dV)$ для $Ti^{1-x}V^xO^2$ и $Ti^{1-2x}V^{2x}O^2$ и существенно меньше магнитного момента, $3 \mu_B$, для иона V^{2+} . Полный магнитный момент на расчетную сверхъячейку для первой и второй конфигураций равен $3 \mu_B$ и соответствует сумме магнитного момента на d -состояниях ванадия $\mu(3dV)$, небольших магнитных моментов, от 0.03 до $0.36 \mu_B$, на атомах титана из второй координационной сферы атома ванадия и момента $\mu = 0.15 \mu_B$ на кислородной вакансии. Для третьей конфигурации полный магнитный момент втрое меньше за счет антиферромагнитной поляризации атомов титана и вакансии. То есть величина полного магнитного момента ячейки существенно зависит от направления спиновой поляризации кислородной вакансии и атомов ближайшего координационного окружения примесного атома ванадия.

Эффект увеличения концентрации примесных атомов V_{Ti} в $Ti^{1-2x}V^{2x}O^{2-y}$ был изучен на расчетах для трех конфигураций дефектов $2V_{Ti}$ и E_O . В конфигурациях I, II, III один атом ванадия помещали в позицию $Ti1$ и его положение не изменялось для всех конфигураций, а второй атом помещали в позиции $Ti3$, $Ti2$ или $Ti4$. В данном ряду конфигураций расстояние между атомами ванадия изменяется от 3.785 \AA до 3.039 \AA и до 5.458 \AA , а расстояние $V-E_O$ увеличивается от 1.93 \AA до 1.97 \AA и до 4.25 \AA . LDA-расчеты полной энергии конфигураций I-III показали, что энергетически выгодно образование кислородной вакансии в первой координационной сфере атомов ванадия (например, разность полных энергий конфигурации I и конфигурации III составила 0.5 eV). Поэтому далее проводили спин-поляризованные LSDA+U - расчеты только для

двух конфигураций I и II, с минимальным V-E_O-расстоянием. Для конфигурации I наиболее вероятным оказывается антиферромагнитное упорядочение, а для конфигурации II энергетически предпочтительным является ферромагнитное упорядочение атомов ванадия (табл.2.8.3). Из табл.2.8.3 видно, спиновый магнитный момент на атоме ванадия слабо меняется от 1.66 μ_B до 1.72 μ_B при смене типа магнитного упорядочения и конфигурации дефектов. Из анализа заселенностей 3d-орбиталей V для АФМ-упорядочения в конфигурации I следует, что два электрона располагаются на d_{xy} - и d_{xz} -орбиталях атомов V1, V2 и взаимодействия между ними составляют основной вклад в АФМ t_{2g} - t_{2g} -взаимодействия (табл.2.8.3). В конфигурации II при ФМ упорядочении два неспаренных электрона атома V1 располагаются на d_{xy} , d_{xz} орбиталях, а два электрона атома V2 на d_{xy} , d_{yz} -орбиталях, что связано с разным локальным окружением этих атомов. Атом V1 находится в тригонально-бипирамидальном кислородном окружении, а атом V2 в квадратно-пирамидальном окружении атомов кислорода.

Таблица 2.8.3.

Разность полных энергий для АФМ и ФМ упорядочения атомов ванадия, ΔE ; параметр межузельного обменного взаимодействия, J_{ij} ; полный, μ и спиновый магнитный момент, $\mu(3dV)$; значение запрещенной щели, Δ_{fg} для ФМ и АФМ составов $Ti^{1-2x}V^{2x}O^{2-y}$ с разной конфигурацией дефектов. LSDA+U расчет.

Характеристики	$Ti^{1-2x}V^{2x}O^{2-y}$ конфигурация I		$Ti^{1-2x}V^{2x}O^{2-y}$ конфигурация II	
	ФМ	АФМ	ФМ	АФМ
ΔE , meV/1at.V (K)	-46.8 (-544K/2ат.) -23.4 (-272K/ат)		58.5 (680K/2ат.) 340 K/ат.	
J_{ij} , meV (K)	-32.86 (-381)		29.55(343)	
$J_{ij}(t_{2g}-t_{2g})$, K	-312		-56	
$J_{ij}(t_{2g}-e_g)$, K	-38		372	
$J_{ij}(e_g-e_g)$, K	-31		27	
μ , μ_B	4.0	0.0	4.0	0.0
$\mu(3dV1)$	1.72	1.68	1.71	1.71
$\mu(3dV2(3))$	1.72	1.68	1.76	1.70
Δ_{fg} , eV	0.77	1.19	0.13	0.26

Несмотря на кристаллографическую неэквивалентность двух типов атомов ванадия, их магнитные моменты (табл.2.8.3) и заселенности орбиталей отличаются незначительно (их разность не превышает 0.05). При этом основной вклад в ФМ взаимодействия вносят сверхобменные взаимодействия t_{2g-e_g} -типа. Прямые ФМ-взаимодействия практически отсутствуют. Разность полных энергий для $Ti^{1-2x}V^{3+2x}O^{2-y}$ в конфигурации II с антиферромагнитным и ферромагнитным упорядочением атомов ванадия составила 29.25 meV в расчете на атом ванадия (табл.2.7.3), что соответствует температуре магнитного перехода 340 К. Значение обменного параметра рассчитанного по методике Лихтенштейна для ферромагнитного $Ti V O$ равно 29.55 meV и соответствует величине $T_C = 343$ К. То есть расчетные значения температуры магнитного перехода практически одинаковы и близки к экспериментальному значению 400 К. Таким образом, сверхобменные взаимодействия между атомами ванадия в *ac* и *bc* плоскостях структуры анатаза определяют природу ферромагнетизма в рассматриваемых фазах, а кислородная нестехиометрия усиливает его. Мы показали, что LSDA-приближение, кроме известного заниженного значения ширины запрещенной щели, приводит к неправильному полуметаллическому характеру проводимости в нестехиометрическом диоксиде титана TiO_{2-y} и в V-легированном диоксиде $Ti_{1-x}V_xO_2$. Учет кулоновской корреляции и обмена дает точное значение ширины запрещенной щели и приводит к правильному типу проводимости для указанных составов диоксида. Кроме того, для состава $Ti_{1-x}V_xO_2$ наблюдается хорошее соответствие расчетных значений энергий примесных зон данным ЭПР-эксперимента. Т.е. учет обмена и корреляции заметно улучшает результаты расчетов.

В приближении LSDA+U мы провели исследования зонной структуры и магнитного упорядочения в допированном диоксиде титана, содержащем 6.25 ат. % и 12.5 ат.% примеси ванадия, комплектном по кислородной подрешетке и содержащем 3.125 % кислородных вакансий. Расчеты полной энергии при 6.25% содержания ванадия выявили склонность атома ванадия и кислородной вакансии к образованию диполя с минимальным расстоянием между ними, а из вида ЭС мы заключаем, что при данной концентрации ванадия вероятно образование магнитных поляронов. Расчеты полной энергии при 12.5 ат. % ванадия, в соответствии с экспериментальными данными, выявляют отсутствие склонности атомов ванадия к кластеризации, а из вида ЭС следует малая вероятность образования магнитных поляронов при данной концентрации атомов ванадия.

Выполненные расчеты позволяют прийти к ряду выводов о роли механизмов магнитного упорядочения. Так, из расчетов полной энергии и обменных гайзенберговских констант J_{ij} следует, что кластеризацию примесных атомов ванадия следует исключить как возможную причину ферромагнитного упорядочения с высокой T_c . Также следует исключить двойной обмен по Вонсовскому-Зинеру, т.к. расчеты показывают отсутствие разновалентных атомов ванадия.

Расчеты J_{ij} при 12.5 ат.% ванадия показывают, что механизм прямого обмена между атомами ванадия на ближайшем расстоянии также неэффективен для ФМ-упорядочения. Эффективность прочих механизмов ФМ-упорядочения, т.е. суперобмена, поляронного взаимодействия, обмена по Зинеру и РККИ-обмена зависит от концентрации ванадия и в особенности от наличия кислородных вакансий. Весьма важен суперобмен между соседними атомами ванадия через мостиковые атомы кислорода. Он усиливается в присутствии кислородных вакансий и для состава с 12.5 ат. % ванадия играет решающую роль, приводя к значениям T_c , близким к экспериментальным. Поляронный механизм, как следует из расчетов электронных спектров для 6.5 ат.% V, является, вероятно, главным механизмом ФМ-упорядочения при малой концентрации, но его роль становится незначительной при 12.5 ат.% V. Что касается обмена по Зинеру и по РККИ-механизму, то необходимым условием их эффективности является наличие электронов в зоне проводимости, участвующих в прямом обмене s,d -типа. Из вида плотности состояний для составов, комплектных по кислородной подрешетке, следует, что из-за слишком высокой энергии состояний в зоне проводимости относительно уровня Ферми, не менее 1.2 эВ, обмен по Зинеру и РККИ для таких составов неэффективен. Однако, появление кислородных вакансий значительно сокращает интервал между уровнем Ферми и дном зоны проводимости. Хотя при изученной концентрации вакансий, 3.25 %, этот интервал остается слишком большим для появления обмена по Зинеру и по РККИ (0.6 эВ по рис.7 - и -0.13 эВ по рис.9), можно ожидать, что при дальнейшем повышении концентрации вакансий либо допировании атомами лития уровень Ферми будет погружен в зону проводимости, что приведет к эффективности обмена по Зинеру и РККИ. Таким образом, повышение концентрации кислородных вакансий или допирование литием, из-за усиления сверхобмена или предполагаемого нами усиления обмена по Зинеру и РККИ, вероятно, может послужить средством усиления ферромагнетизма в диоксиде титана, допированном ванадием.

Максимальное расчетное значение локального магнитного момента на атоме ванадия, $1.84\mu_B$, получено для состава $Ti^{1-x}V^xO^{2-y}$ с минимальной концентрацией добавки ванадия, что соответствует экспериментальной тенденции к понижению магнитного момента при увеличением концентрации допанта в разбавленных магнитных полупроводниках [В.М. Зайнуллиной, В.П. Жукова. Влияние легирования атомами бора, углерода и азота на магнитные и фотокаталитические свойства анатаза. // Физика твердого тела. -2011. Т. 53. №7, 1284-1291].

Исследование нестехиометрии и легирования углеродом и азотом на электронный спектр рутила методом когерентного потенциала. 1. Электронный спектр нестехиометрического рутила. Реализован новый метод расчета электронной структуры неупорядоченных систем,

базирующийся на приближении когерентного потенциала. Метод представляет собой развитие приближения LDA+DMFT в приближении к неупорядоченным системам. Апробация метода выполнена на примере расчета электронной структуры нестехиометрического $\text{TiO}_{2-\delta}$. Показано, (рис.2.8.13), что с увеличением нестехиометрии по кислородной подрешетке δ в области энергетической щели безвакансионного TiO_2 появляется, растет по абсолютной величине и уширяется вакансионный пик плотности электронных состояний. Данный пик имеет s симметрию и вклады от p состояний кислорода и d состояний титана.

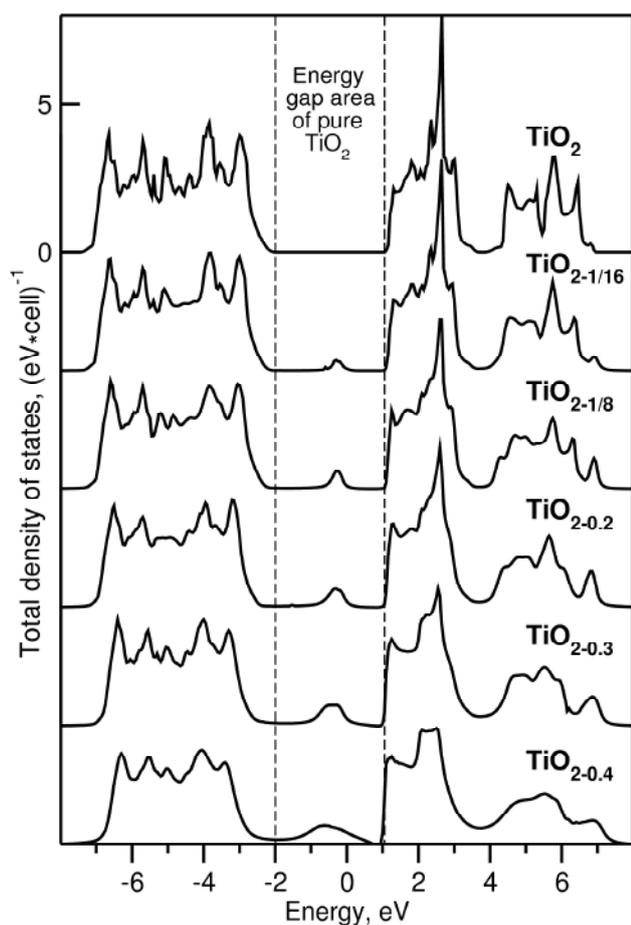


Рис.2.8.13. Полная плотность состояний безвакансионного и нестехиометрического диоксида титана со структурой рутила.

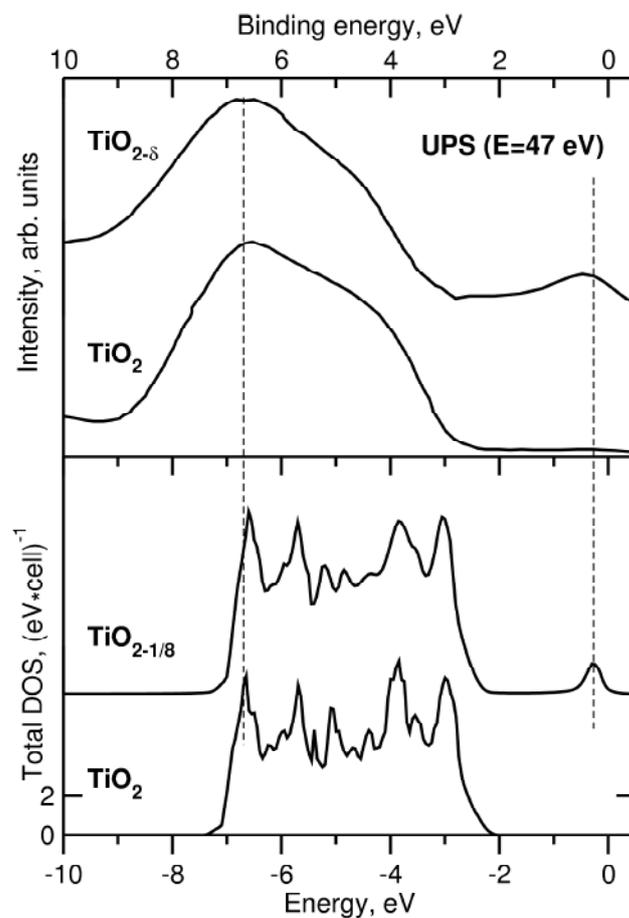


Рис.2.8.14. Сопоставление ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров с рассчитанной плотностью электронных состояний для стехиометрического и дефектного диоксида титана.

Валентная полоса, сформированная, в основном, p состояниями кислорода, сужается за счет уменьшения гибридизации оставшейся доли кислородных состояний с Ti 3d состояниями. Дно

зоны проводимости, сформированное d состояниями титана t_{2g} симметрии, изменяется слабо; в основном, наблюдается размытие пиков плотности электронных состояний. Полные плотности состояний TiO_2 и $TiO_{2-1/8}$ хорошо соотносятся с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами частично восстановленного диоксида титана (рис.2.8.14) [А.К. See, R.A. Bartynski, J. Vac. Sci. Technol. A. 10, 2591 (1992), Коротин, Н.А. Скориков, В.М. Зайнуллин, Э.З. Курмаев, А.В. Лукоянов, В.И. Анисимов. Электронная структура нестехиометрических соединений в приближении когерентного потенциала. // Письма в ЖЭТФ. -2011. –Т.94. Вып. №11. –С. 884-889].

Влияние нестехиометрии и легирования углеродом и азотом на электронный спектр рутила.

С использованием современного метода когерентного потенциала (CPA) впервые изучено влияние нестехиометрии и легирования атомами углерода и азота на электронный спектр (ЭС) рутила (рис.2.8.15). Установлено, что форма, положение и число примесных полос в прифермиевской области ЭС соединений $TiO_{2-y-d}C_y$, $TiO_{2-y-d}N_y$, $y(d)=0,0.03,0.06$ зависит от природы допанта и кислородной нестехиометрии.

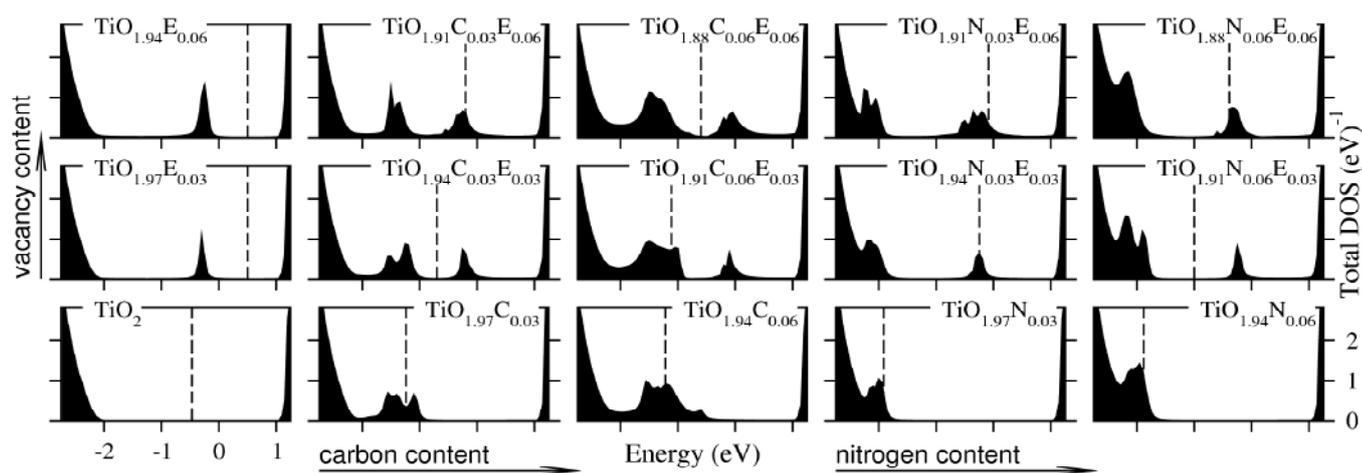


Рис.2.8.15. Полные плотности состояний немагнитных $TiO_{2-y-\delta}C_y$, $TiO_{2-y-\delta}N_y$ $y(\delta)=0, 0.03, 0.06$ в окрестности запрещенной щели стехиометрического TiO_2 . В химических формулах вакансия по кислородной подрешетке обозначена буквой E. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями.

Результаты CPA расчетов ЭС хорошо согласуются с экспериментальными данными [А.К See et al., J. Vac.Sci.Technol.A. 10,2591(1992), Sh.U.M. Khan et al. Science, V.297, 2002, 2243; R.Asahi et al. Science,V.293, 2001]. Показано, что ФКА повышается в ряду $TiO_2 \rightarrow TiO_{2-y-d}N_y \rightarrow TiO_{2-y-d}C_y$ и в направлении $TiO_{2-y}N(C)_y \rightarrow TiO_{2-y-d}N(C)_y$, что соответствует экспериментальной тенденции изменения ФКА C-,N-легированного TiO_2 [Sh. U. M. Khan et al., Science, 297, 2243 (2002)].

Повышение ФКА связано с уменьшением энергии электронных переходов при появлении полос примесных 2p-состояний в области ЗЩ, и увеличении числа электронных возбуждений с участием s-состояний кислородных вакансий в присутствии кислородной нестехиометрии (рис.2.8.15).

Публикаций к разделу 2.8.

1. В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков. Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, допированного ванадием и углеродом. // Физика твердого тела. 2010, Т.52, №2, 253-261.
2. V.M. Zainullina, M.A. Korotin and V.P. Zhukov. The effect of oxygen non-stoichiometry and doping with vanadium on the nature of magnetism in titanium dioxide with the anatase structure. //Physica B. 2010, V.405, 2110-2117.
3. В. Н. Красильников, А. П. Штин, О. И. Гырдасова, Е. В. Поляков, Л. Ю. Булдакова, М. Ю. Янченко, В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. Синтез и фотокаталитическая активность вискероов $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$ в реакции окисления гидрохинона в водной среде. // Журнал неорганической химии. 2010, т.56 №8, 1-8.
4. В.М. Зайнуллина, М.А. Коротин. Основное состояние $BaCoS_2$ как совокупность вырожденных по энергии орбитально упорядоченных конфигураций ионов Co^{2+} . // Физика твердого тела. -2011. -V.53. -С.919-925.
5. V.P. Zhukov, V.M. Zainullina, E.V. Chulkov. Ab initio approach to structural, electronic and optical properties of B-,C- and N- doped anatase. // International of Modern Physics B. -2010. - V.24. -P.6049-6067.
6. V.P. Zhukov, V.M. Zainullina. The effect of crystal lattice distortions on the electronic band structure and optical properties of the N,V- and N,Na-doped anatase. // Physica B.:Condensed Matter. -2011. -V.406. -P.3752.V.M.
7. В.Н. Красильников, А.П. Штин, О.И. Гырдасова, Е.В. Поляков, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. ЖНХ. 55, 1 (2010).
8. М.А. Коротин, Н.А. Скориков, В.М. Зайнуллина, Э.З. Курмаев, А.В. Лукоянов, В.И. Анисимов. Электронная структура нестехиометрических соединений в приближении когерентного потенциала. // Письма в ЖЭТФ. -2011. -Т.94. Вып. №11. -С. 884-889.
9. В.М. Зайнуллина, Н.А. Скориков, М.А. Коротин. Описание перехода изолятор-металл под давлением в $BaCoS_2$ в рамках LDA+DMFT- подхода. // Физика твердого тела. -2012. -Т.54. - С. 1749-1753.

10. В. М. Зайнуллина, М. А. Коротин. Электронная структура рутила, легированного одновременно атомами углерода и азота, в приближении когерентного потенциала. // Физика твердого тела. -2013. -Т.55. №1. -С. 19-23.
11. В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. Электронная структура и оптические свойства анатаза, легированного висмутом и углеродом. // Физика твердого тела. -2013. Т. 55. №3 (принята в печать).
12. М. А. Коротин, В. М. Зайнуллина. Исследование влияния нестехиометрии и легирования углеродом и азотом на электронный спектр рутила методом когерентного потенциал. Физика твердого тела. -2013. Т. 55. №5 (принята в печать).
13. V.P.Zhukov, V.M. Zainullina. Electronic band structure, optical absorption and photocatalytic activity of anatase doped bismuth and carbon.// J. All. Comp. 2013 (in print).
14. V.M. Zainullina, M.A. Korotin. Orbital ordering in layered sulfide BaCoS₂. Abstract for IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanospintronics. June28- July 2, 2010, Ekaterinburg, Russia, 384p.
15. V.M. Zainullina, M.A. Korotin and V.P. Zhukov. The effect of oxygen non-stoichiometry and doping with vanadium on the nature of magnetism in titanium dioxide (anatase). Abstract for IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanospintronics. June28- July 2, 2010, Ekaterinburg, Russia, 383p.
16. В.М. Зайнуллина, Н.А.Скориков, М.А. Коротин. Переход изолятор-металл под давлением в BaCoS₂: LDA+DMFT подход. Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы, 2012, Екатеринбург, 64с.
17. В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, Е.В. Поляков, М.А. Коротин. Оптические и магнитные свойства анатаза, легированного бором, углеродом и азотом. Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы, 2012, Екатеринбург, 63с (устный доклад).
18. В.П. Жуков, В.М. Зайнуллина. Динамика электронных возбуждений и фотокаталитическая активность полупроводниковых оксидов. Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы, 2012, Екатеринбург, 59с.