

ISSN 0044-457X

Том 68, Номер 12

Декабрь 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 12, 2023

Синтез и свойства неорганических соединений

Синтез и ионная проводимость сложных фосфатов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON

И. А. Стенина, Е. О. Таранченко, А. Б. Ильин, А. Б. Ярославцев 1683

“Уходящая сверхструктура”: кристаллическое строение и локальная структура $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ (M = Sb, Sn)

Е. А. Строганова, С. М. Казаков, П. Б. Фабричный, М. И. Афанасов, А. Н. Кузнецов 1691

Каталитическое окисление CO в присутствии $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами

А. В. Егорышева, С. В. Голодухина, К. Р. Плукчи, Е. Ю. Либерман, О. Г. Эллерт, А. В. Наумкин, А. В. Чистяков, И. В. Колесник, О. В. Арапова 1702

Синтез и магнитный резонанс манганитов лантана, легированных ионами калия

Н. И. Стеблевская, А. М. Зиятдинов, М. В. Белобелецкая, Н. С. Саенко 1715

Низкотемпературный синтез высокодисперсного алюмината стронция

Л. О. Козлова, Ю. В. Иони, А. Г. Сон, Г. А. Бузанов, Г. П. Муравьева, И. В. Козерожец 1722

Координационные соединения

Синтез новых иминовых производных сульфонио-клозо-декаборатного аниона $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$ (R = $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Ph}$, $-\text{PhCH}_3$)

А. В. Голубев, А. С. Кубасов, А. А. Лукошкова, Н. А. Саркисов, И. В. Новиков, П. А. Стародубец, А. Ю. Быков, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1731

Строение и люминесцентные свойства комплекса бромид теллура(IV) с *n*-толуидинием $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Б. В. Буквецкий, Т. В. Седакова, А. Г. Мирочник 1740

Физические методы исследования

Термофизические свойства цирконатогафнатов лантана и самария

П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев 1748

Пересмотр данных по термодинамике фторидов скандия

М. И. Никитин, Д. Б. Каюмова, А. С. Алиханян 1756

Оценка величин стандартной энтропии кристаллических боратов щелочных металлов

А. А. Тупицын, С. В. Ясько, В. А. Бычинский, О. Н. Королева, С. В. Фомичев 1762

Физико-химический анализ неорганических систем

Фазовая диаграмма системы $\text{MgF}_2\text{—SrF}_2$ и взаимодействие фторидов магния и стронция с фторидами других элементов

П. П. Федоров, А. А. Пыненков, М. А. Усламина, С. Н. Ушаков, В. В. Воронов, А. А. Александров, Е. В. Чернова, К. Н. Нищев 1769

Фазовые равновесия и химические взаимодействия в системах $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{—ZnO—SiO}_2$, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{—ZnO—SiO}_2$ и MnO—ZnO—SiO_2

Н. А. Зайцева, Р. Ф. Самигуллина, И. В. Иванова, Т. И. Красненко 1779

Термохимическое исследование оксида висмута-кобальта-диспрозия: энтальпия образования, энтальпия решетки <i>Н. И. Мацкевич, А. Н. Семерикова, Н. В. Гельфонд, В. П. Зайцев, М. Ю. Мацкевич, О. И. Ануфриева, А. А. Федоров</i>	1786
Фазовые равновесия в стабильном треугольнике $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ четырёхкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ <i>И. К. Гаркушин, А. А. Матвеев, М. А. Сухаренко</i>	1792
Растворимость двойного сульфата скандия-цезия $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ в сернокислых растворах <i>Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина, А. П. Тютюник, В. Г. Бамбуров</i>	1799
Фазовые равновесия в системе перхлорат натрия—оксиэтилированный алкиламин—вода в интервале температур 58–90°C <i>А. М. Елохов</i>	1805
Растворимость компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ <i>О. О. Рахмонов, А. А. Сидиков, Ж. С. Шукуров, А. С. Тогаширов</i>	1811
Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе $\text{Li}-\text{Eu}-\text{O}$ <i>Г. А. Бузанов, Г. Д. Нипан</i>	1816

Физикохимия растворов

Потенциометрический метод определения биологически неразлагаемых антимикробных веществ <i>Е. С. Турышев, А. С. Кубасов, А. В. Голубев, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов</i>	1824
--	------

Неорганические материалы и наноматериалы

Эпоксидный метод синтеза двухкомпонентных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ и их УФ-защитные характеристики <i>Л. А. Полевой, И. В. Колесник, Г. П. Копица, М. В. Голикова, Н. В. Цвигун, Т. В. Хамова, А. В. Сергеева, Ю. Е. Горшкова, Д. А. Санджиева, Б. В. Убушаева, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов</i>	1831
Синтез двумерных наноструктур NiO при комбинации программируемого химического осаждения и гидротермальной обработки <i>Т. Л. Симоненко, Д. А. Дудорова, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов</i>	1849
Формирование иерархически организованных пленок MoS_2 в качестве перспективных электродов гибких суперконденсаторов <i>Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, А. А. Землянухин, Ф. Ю. Горобцов, Е. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов</i>	1860

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.623+546.185+546.824

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ $\text{Li}_1 + x\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

© 2023 г. И. А. Стенина^{а, *}, Е. О. Таранченко^{а, b}, А. Б. Ильин^а, А. Б. Ярославцев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский университет Высшая школа экономики,
Факультет химии, ул. Вавилова, 7, Москва, 117312 Россия

*e-mail: stenina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 24.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Впервые получены и исследованы фосфаты $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1–0.3$) со структурой NASICON. Показано, что содопирование германием и железом приводит к существенному повышению ионной проводимости полученных материалов при малых степенях замещения. Исследовано влияние метода синтеза (твердофазный и золь-гель), а также условий обработки прекурсора на ионную проводимость образцов. Подобраны оптимальные условия механической обработки прекурсора для получения керамики с наибольшей проводимостью. Максимальную величину ионной проводимости при комнатной температуре (1.7×10^{-4} См/см) среди всех образцов демонстрирует $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, полученный твердофазным методом.

Ключевые слова: фосфат лития-титана, твердый электролит, содопирование, твердофазный синтез, золь-гель

DOI: 10.31857/S0044457X23601360, **EDN:** ZULLGO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы широко используются не только в бытовой и портативной электронике, но и в электромобилях и больших сетевых накопителях для компенсации стохастичности работы возобновляемых источников энергии. При этом к аккумуляторам предъявляются достаточно жесткие требования как в плане безопасности, так и к скорости их заряда и разряда, емкости, мощности и длительности циклирования. Современные аккумуляторы с жидкими электролитами не в полной мере удовлетворяют всем предъявляемым требованиям. Так, несмотря на высокую ионную проводимость и хороший контакт с электродами, жидкие электролиты недостаточно стабильны термически и электрохимически, а их проводимость не является униполярной, что может приводить к концентрационной поляризации при разряде ячейки [1, 2].

Перспективной альтернативой широко используемым в настоящее время жидким электролитам, особенно в плане безопасности, являются твердые электролиты. Их применение может позволить избежать побочных реакций с электродными материалами, значительно уменьшить или предотвратить прораствание литиевых дендритов, утечку электролита, его воспламенение/взрыв

аккумулятора [3–9]. При этом ионная проводимость твердых электролитов должна быть сопоставима с проводимостью их жидких аналогов (не менее 10^{-4} См/см при комнатной температуре). Кроме того, твердые электролиты должны быть химически стабильны и электрохимически устойчивы по отношению к аноду и катоду в рабочем интервале потенциалов [10].

Известно достаточно много типов твердых электролитов с литий-ионной проводимостью, например, гранаты, перовскиты, антиперовскиты, LISICON, соединения со структурой NASICON и др. [1, 11–15]. Каждый тип электролита имеет свои преимущества и недостатки. При этом соединения со структурой NASICON (общая

формула $\text{M}_x\text{M}'_y(\text{PO}_4)_3$, где М – одновалентный или двухвалентный катион, а М' – обычно трех- или четырехвалентный катион) представляются наиболее удобными как в плане синтеза, так и эксплуатации и имеют достаточно высокие значения ионной проводимости. Кристаллическая структура данных веществ представляет собой трехмерную решетку, которая состоит из тетраэдров PO_4 , соединенных с октаэдрами $\text{M}'\text{O}_6$ (два октаэдра $\text{M}'\text{O}_6$ и три тетраэдра PO_4 связаны через общие вершины) с образованием полостей (меж-

доузлий) для размещения катионов М, которые могут перемещаться между ними, проходя через пространство между многогранниками, размер которого зависит от природы каркасных ионов (М'). В этой структуре ионы лития могут находиться в трех позициях: М1 (шестикратная координация), М2 (десятикратная координация) и М3 (ионы находятся в позиции между М1 и М2 и имеют четырехкратную координацию) [16–18].

Фосфат лития-титана $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) представляется одним из самых перспективных материалов для создания твердых электролитов со структурой NASICON. Хотя ионная проводимость LTP при комнатной температуре сравнительно низкая ($\sim 10^{-6}$ См/см) [19], ее можно значительно улучшить путем гетеровалентного допирования. Так, частичная замена Ti^{4+} в структуре $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ трехвалентными катионами приводит к значительному увеличению ионной проводимости материала [20–23]. Максимальные значения ионной проводимости наблюдаются для фосфатов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3\text{--}0.5$, LATP) и имеют порядок 10^{-3} См/см при комнатной температуре. Так, в ряду соединений $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}$ и Cr) наибольшие величины проводимости демонстрируют $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (6.2×10^{-3} и 2.3×10^{-3} См/см соответственно) [24, 25]. Замена части ионов титана ионами Fe^{3+} или Al^{3+} приводит к сжатию октаэдров $\text{M}'\text{O}_6$ по одной из осей, что значительно влияет на параметры решетки (каркаса) и распределение ионов лития по позициям. Такая замена приводит к разупорядочению ионов Li^+ и увеличению их подвижности. В то же время в аккумуляторах с литиевым анодом контакт LATP с металлическим литием может приводить к протеканию реакции восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} и появлению электронной проводимости у электролита (возможность короткого замыкания).

Дополнительного увеличения проводимости можно добиться при одновременном допировании $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ сразу несколькими катионами (содопировании). Так, замещение части ионов титана в $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ионами германия или циркония приводит к дополнительному росту проводимости при комнатной температуре до 1.5×10^{-3} и 7.9×10^{-4} См/см для $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ [26] и $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [27] соответственно. Помимо увеличения ионной проводимости, использование германия в качестве допанта может повысить стабильность электролита по отношению к металлическому литию [28]. Содопирование $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ионами германия и железа ранее в литературе не исследовано. Поскольку при замещении ионов Ti^{4+} на Al^{3+} наибольшие значения проводимости $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ наблюдались при $0.3 \leq x \leq 0.4$ [29, 30], можно ожидать, что в случае

одновременного допирования LTP ионами Fe^{3+} и Ge^{4+} наибольший эффект также будет наблюдаться для материалов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Ge}_y(\text{PO}_4)_3$ с небольшой суммарной степенью замещения титана ($x+y$).

Известно, что на величину ионной проводимости твердых электролитов значительное влияние оказывает используемый метод синтеза [27, 31–33]. Так, если в случае $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ наибольшие величины проводимости наблюдали для материалов, полученных с помощью жидкофазных методов синтеза, то в случае $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, напротив, максимальной проводимостью характеризуются образцы, синтезированные твердофазным методом [34, 35]. В этой связи представляет интерес исследование влияния метода синтеза на проводящие свойства фосфатов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Ge}_y(\text{PO}_4)_3$.

Цель настоящей работы — исследование ионной проводимости соединений состава $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1\text{--}0.3$) со структурой NASICON, а также определение оптимального метода синтеза такого рода фосфатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1\text{--}0.3$) использовали карбонат лития (Sigma-Aldrich, 99%), нонагидрат нитрата железа(III) (ХИММЕД, ч.), оксид германия (Sigma-Aldrich, 99%), гидрофосфат аммония (Sigma-Aldrich, 99%), оксид титана (ХИММЕД, 98%) или бутоксид титана (AlfaAesar, >98%), лимонную кислоту (Sigma-Aldrich, 99%). Степень замещения ионов титана на ионы германия, равная 0.2, была выбрана на основании предварительных экспериментов по исследованию ионной проводимости $\text{LiTi}_{2-y}\text{Ge}_y(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0\text{--}1$), среди которых наибольшее значение проводимости продемонстрировал образец состава $\text{LiTi}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$.

Синтез твердофазным методом проводили по методике, предложенной в работе [36]. Для этого навески оксида титана, оксида германия, нонагидрата нитрата железа(III) и гидрофосфата аммония в стехиометрических количествах, а также карбонат лития, взятый с 7%-ным избытком для предотвращения потерь лития при последующем высокотемпературном отжиге, перетирали в агатовой ступке до получения однородной массы и помещали в корундовые тигли. Далее проводили первичный отжиг при 773 К в течение 5 ч и механическую обработку полученного прекурсора в агатовой ступке или планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 classic line (скорость 400 об/мин, 99 циклов) с использованием агатовых размольных стаканов и шаров (диаметр 10 или 6 мм в количестве 10 и 30 шт. соответственно) в этаноле. Скорость вращения барабанов (400 об/мин) была выбрана на основании предварительных экспериментов, показавших, что использование более

высокой скорости (600 об/мин) приводит к получению материалов с меньшими величинами плотности керамики и проводимости. Далее из измельченного прекурсора прессовали цилиндрические таблетки под давлением 5×10^6 Па, которые отжигали под слоем прекурсора при 1173 К в течение 5 ч.

В случае золь-гель синтеза к предварительно растворенному в водном растворе лимонной кислоты оксиду германия (мольное соотношение лимонной кислоты и оксида германия 4 : 1) добавляли при постоянном перемешивании буюксид титана и растворенные в минимальном количестве воды нонагидрат нитрата железа(III) и гидрофосфат аммония, а также карбонат лития (с 7%-ным избытком). Полученную смесь сушили при 183 К и отжигали при 773 К в течение 5 ч. Далее проводили механическую обработку полученного прекурсора в планетарной мельнице в описанном выше режиме, используя агатовые размольные шары диаметром 6 мм в количестве 30 или 60 шт., и финальный отжиг в условиях, аналогичных описанным для твердофазного синтеза. Следует отметить, что без проведения механической обработки прекурсора $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ в планетарной мельнице полученные образцы имели низкую плотность и соответственно низкие значения ионной проводимости.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2000 с использованием CuK_α -излучения (длина волны $\lambda = 1.54183$ Å), в интервале углов 2θ 10° – 65° . Для обработки дифрактограмм и качественного анализа использовали пакет программ Rigaku Application Data Processing и базу данных ICDD PDF-2. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на электронном микроскопе Tescan Amber, оснащенном приставкой для энергодисперсионного микроанализа Aztec Oxford Instruments. Ионную проводимость $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ исследовали в интервале температур 298–473 К методом импедансной спектроскопии с помощью импедансометра Elins Z1500 PRO в диапазоне частот от 10 до 1.5×10^6 Гц при амплитуде переменного тока 80 мВ. Торцевые поверхности цилиндрических таблеток, полученных после заключительного отжига, предварительно покрывали с двух сторон серебряной пастой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе фосфаты $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$ – 0.3) синтезировали твердофазным методом как с механической обработкой прекурсора в планетарной мельнице, так и в ступке для определения влияния помола на проводимость образцов. По данным рентгенофазового анализа, дифрактограммы образцов обеих серий имеют набор рефлексов, соот-

Таблица 1. Параметры решетки образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$ – 0.3)

Содержание железа, x	a , Å	c , Å
0	8.4894(5)	20.821(4)
0.1	8.4901(2)	20.837(1)
0.2	8.4995(3)	20.869(2)
0.3	8.4998(3)	20.894(2)

ветствующий $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON (пр. гр. $R\bar{3}c$, ICDD PDF-2 № 35-0754) (рис. 1а, 1б). При этом на дифрактограммах фосфата состава $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, полученного с механической обработкой в агатовой ступке, присутствует примесь LiFeP_2O_7 (PDF-2 № 80-1371). Можно предположить, что наличие примеси в этих образцах обусловлено низкой растворимостью ионов железа в решетке $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, однако при использовании помола в шаровой мельнице как при твердофазном, так и при золь-гель синтезе все исследуемые составы являются однофазными (рис. 1в). В этой связи однофазность образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ определяется методом синтеза, а не растворимостью железа в данной структуре. В дальнейшем исследование ионной проводимости проводили только для образцов, полученных механической обработкой прекурсора в планетарной мельнице.

Параметры a и c элементарной ячейки $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ несколько увеличиваются при росте содержания железа в образцах (табл. 1), что согласуется с замещением катионов титана на катионы железа с большим радиусом ($R(\text{Ti}^{4+}) = 0.60$ Å, $R(\text{Fe}^{3+}) = 0.64$ Å) и введением дополнительных ионов лития в междоузлия.

Согласно данным энергодисперсионного микроанализа, синтезированные соединения имеют состав, близкий к рассчитанному для предполагаемой загрузкой стехиометрии (табл. 2). Поскольку методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии содержание лития определить невозможно, в табл. 2 приведено лишь его содержание, рассчитанное из исходной стехиометрии.

По данным СЭМ, морфология частиц для всех образцов практически не зависит от размера и количества используемых при механической обработке прекурсора соответствующего фосфата размольных шаров. Все образцы $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, полученные твердофазным методом, представляют собой агломераты частиц, напоминающие по форме параллелепипеды (рис. 2а–2е). Можно отметить тенденцию к увеличению среднего размера частиц с ростом содержания железа. Так, если для $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ размер частиц изменяется от 500 нм до 3 мкм, то для $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ — от 1 до 5–7 мкм.

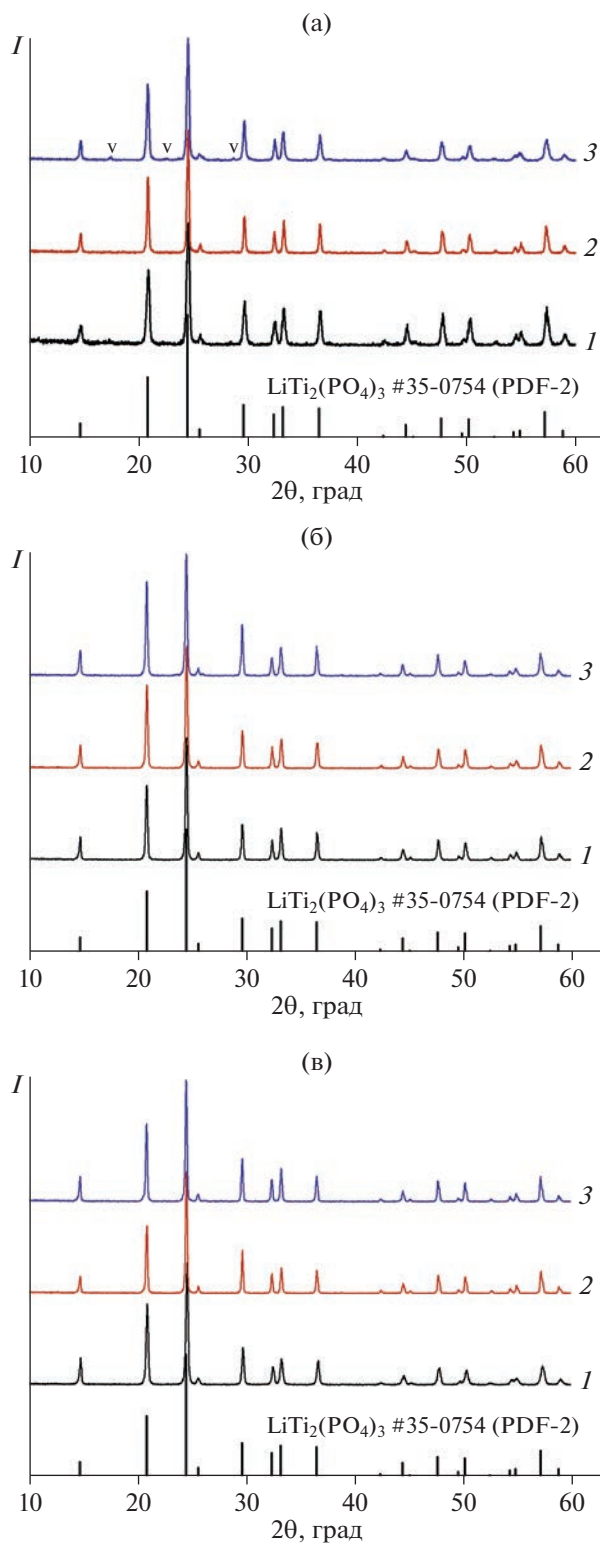


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3)), полученных твердофазным (а, б) и золь-гель (в) методами путем механической обработки прекурсора в агатовой ступке (а) и планетарной мельнице (б, в). Символом v обозначены положения рефлексов LiFeP_2O_7 (PDF-2 № 80-1371).

Таблица 2. Содержание элементов в $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$) по данным энергодисперсионного микроанализа (ат. %)

Образец	Определено					Рассчитано					
	Ti	Ge	Fe	P	O	Li	Ti	Ge	Fe	P	O
$\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	9.36	1.16	0.59	16.5	66.3	6.08	9.39	1.11	0.55	16.6	66.3
$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	8.71	1.11	1.09	16.5	65.9	6.59	8.79	1.10	1.10	16.5	65.9
$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	8.06	1.02	1.57	16.6	65.5	7.10	8.20	1.09	1.64	16.4	65.6

Таблица 3. Ионная проводимость при 298 К ($\sigma_{298\text{ К}}$), энергия активации (E_a) и относительная плотность ($\rho_{\text{отн}}$) исследуемых образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$), полученных путем механической обработки прекурсора с использованием размольных шаров диаметром 6 мм

Параметр, содержание железа	$\sigma_{298\text{ К}}, \text{ См/см}$			$E_a \pm 1, \text{ кДж/моль}$			$\rho_{\text{отн}} \pm 1, \%$		
	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$
Твердофазный синтез, 30 шаров	5.7×10^{-5}	1.7×10^{-4}	1.4×10^{-4}	34	31	33	91	94	93
Золь-гель, 30 шаров	3.3×10^{-5}	6.9×10^{-5}	7.5×10^{-5}	36	31	33	84	87	88
Золь-гель, 60 шаров	1.7×10^{-5}	4.6×10^{-5}	5.1×10^{-5}	38	32	32	88	86	86

В случае образцов, полученных золь-гель методом, морфология частиц $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ также в значительной степени изменяется с ростом содержания железа (рис. 2ж–2м). Так, $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ представляет спеченную массу из частиц размером от 200 до 800 нм (рис. 2ж, 2к). При увеличении содержания железа ($x = 0.2$ или 0.3) морфология образцов изменяется кардинальным образом (рис. 2з, 2и, 2л, 2м): между крупными частицами размером 20–80 мкм расположены параллелепипеды с размерами, не превышающими 5 мкм, подобные наблюдавшимся в образцах, полученных твердофазным синтезом.

Температурные зависимости ионной проводимости полученных материалов приведены на рис. 3. Все они имеют линейный характер без перегибов, что указывает на отсутствие фазовых переходов в полученных соединениях в исследуемой области температур. Проводимость недопированного $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, полученного твердофазным способом, при комнатной температуре очень низкая и составляет $<10^{-7}$ См/см. Замещение части ионов титана на германий приводит к увеличению проводимости полученного образца ($\text{LiTi}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$) более чем на 1.5 порядка. Содопирование ионами германия и железа приводит к дополнительному росту проводимости (табл. 3). При этом среди материалов, полученных с использованием как твердофазного, так и золь-гель метода, наибольшую проводимость при комнатной температуре демонстрируют образцы состава $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$. Это обусловлено небольшой степенью допирования ($x = 0.1$) и, соответственно, меньшей концентрацией носителей заряда (ионов лития) по сравнению

с образцами с большим содержанием железа. С учетом высокого зернограничного сопротивления, свойственного фосфатам со структурой NASICON, можно заключить, что это также обусловлено и низким размером частиц образцов $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 2). По всей видимости, этим же определяются и более высокие значения энергии активации проводимости (36–38 кДж/моль) для $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, полученного золь-гель методом, тогда как для аналогичного состава, полученного твердофазным методом, эта величина составляет 30–33 кДж/моль. Энергии активации других образцов достаточно близки и лежат в диапазоне 31–34 кДж/моль.

Проводимость $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ сопоставима с таковой для $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (табл. 3), несмотря на большую концентрацию носителей электричества. Это позволяет полагать, что при максимальном содержании железа более выраженным оказывается влияние процессов ассоциации вакансий. Кроме того, нельзя исключать, что при наибольшей степени гетероэпигерации допирования пересечение ионом границы раздела между кристаллами оказывается наиболее осложненным. Известно, что именно этот эффект играет очень важную роль для материалов со структурой NASICON [37].

В целом, несмотря на больший размер частиц для образцов с высоким содержанием железа, материалы, полученные твердофазным методом, характеризуются большими величинами проводимости, чем аналогичные образцы, синтезированные с использованием золь-гель метода, что определяется более высокой плотностью кера-

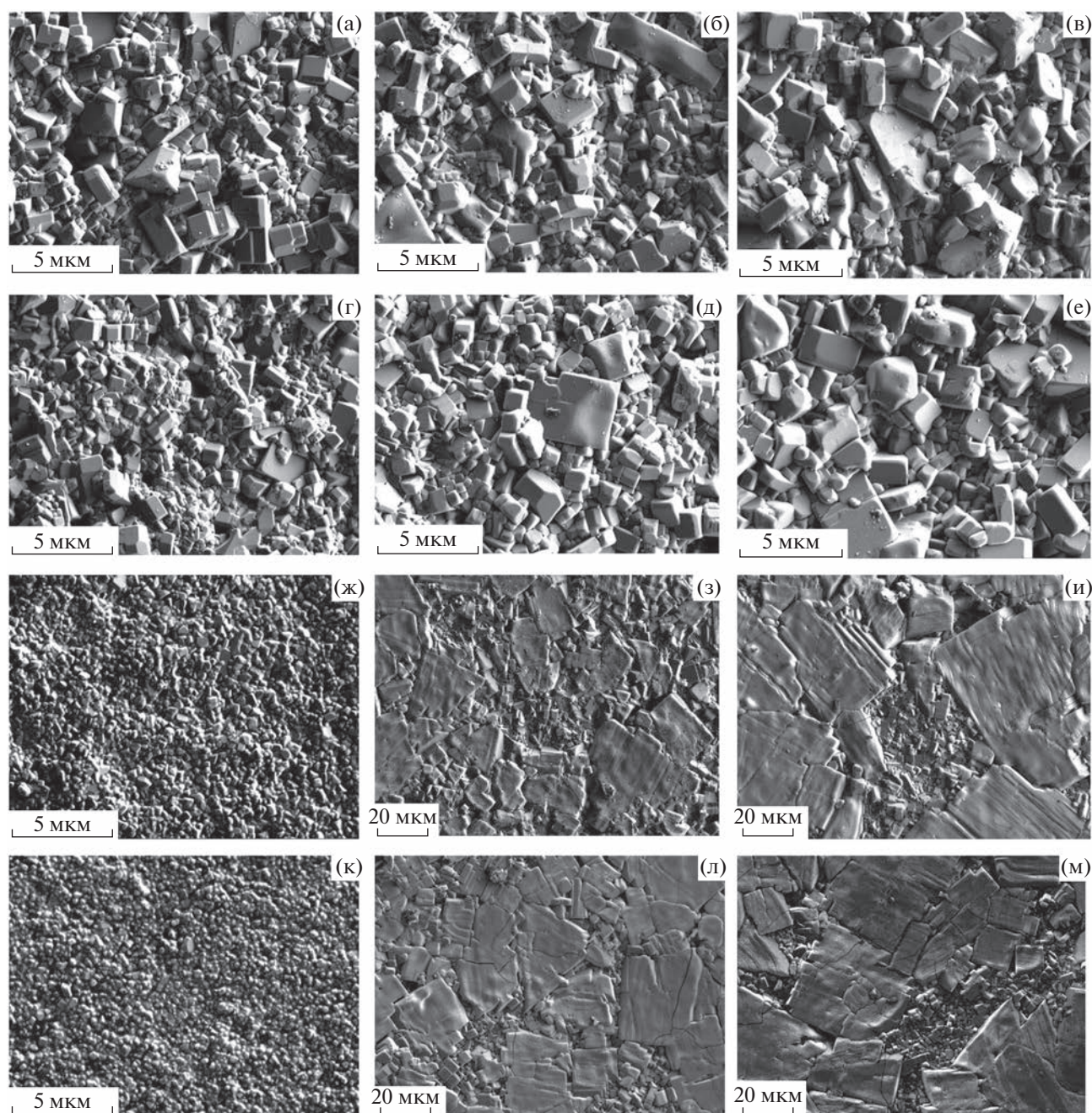


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности таблеток $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$ (а, г, ж, к), 0.2 (б, д, з, л), 0.3 (в, е, и, м)), полученных твердофазным (а–е) и золь-гель (ж–м) методами путем механической обработки прекурсора в планетарной мельнице с размером размольных шаров 10 (а–в) и 6 мм (г–м). Количество размольных шаров 10 (а–в), 30 (г–и) и 60 штук (к–м).

мики в первом случае (рис. 3, табл. 3). Изменение количества и/или диаметра размольных шаров не оказывает значимого эффекта на величину ионной проводимости. Более критичными являются степень допирования и плотность получаемой керамики на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены и исследованы фосфаты $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1–0.3$) со структурой NASICON. Содопирование германием и железом приводит к существенному повышению ионной проводимости полученных материалов при малых степенях допирования. Определен состав, характеризующийся наибольшей величиной ион-

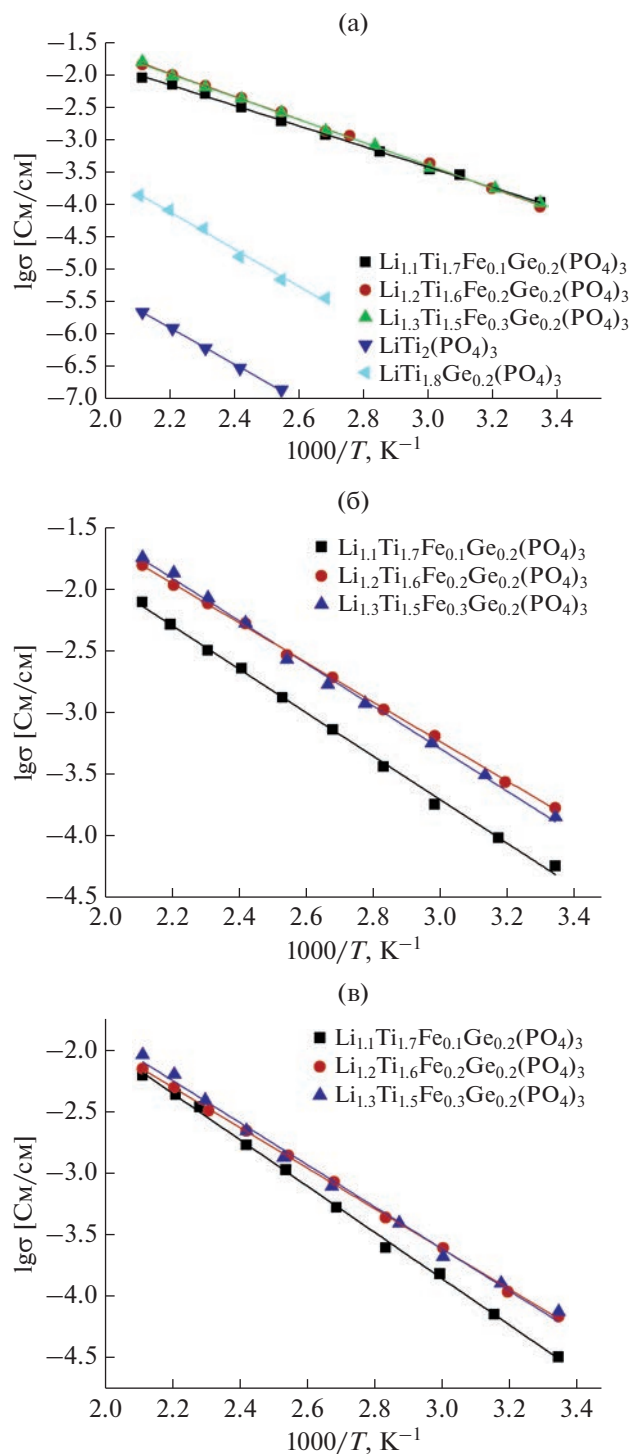


Рис. 3. Температурные зависимости ионной проводимости для $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$), полученных твердофазным (а, б) и золь-гель (в) методами путем механической обработки прекурсора с использованием 10 размольных шаров диаметром 10 мм (а) и 30 размольных шаров диаметром 6 мм (б, в).

ной проводимости. Исследовано влияние метода синтеза на ионную проводимость образцов. Материалы, полученные твердофазным методом, демонстрируют в 2–3 раза большие величины проводимости по сравнению с аналогичными составами, синтезированными золь-гель методом. Подобраны оптимальные условия механической обработки прекурсора для получения керамики с наибольшей проводимостью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта РФ № 23-19-00642, <https://rscf.ru/project/23-19-00642/> с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manthiram A., Yu X., Wang S. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 16103. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>
2. Zheng F., Kotobuki M., Song S. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 389. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
3. Chinnam P.R., Clymer R.N., Jalil A.A. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 5479. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00940>
4. Li Q., Chen J., Fan L. et al. // Green Energy Environ. 2016. V. 1. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.04.006>
5. Gao Z., Sun H., Fu L. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. P. 1705702. <https://doi.org/10.1002/adma.201705702>
6. Prakash P., Fall B., Aguirre J. et al. // Nat. Mater. 2023. V. 22. P. 627. <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01508-1>
7. Hou M., Liang F., Chen K. et al. // Nanotechnol. 2020. V. 31. P. 132003. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5be7>
8. Hossain E., Faruque H., Sunny M. et al. // Energies. 2020. V. 13. P. 3651. <https://doi.org/10.3390/en13143651>
9. Voropaeva D.Yu., Safronova E.Yu., Novikova S.A. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.001>
10. Zhang C., Wei Y.-L., Cao P.-F. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 82. P. 3091. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.030>
11. Wang L., Li J., Lu G. et al. // Front. Mater. 2020. V. 7. P. 111. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00111>
12. Duan H., Oluwatemitope F., Wu S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 52271. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16966>

13. *Subramanian K., Alexander G.V., Karthik K. et al.* // J. Energy Storage. 2021. V. 33. P. 102157. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102157>
14. *Bachman J.C., Muy S., Grimaud A. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 140. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>
15. *Кунишина Г.Б., Бочарова И.В., Щербина О.Б.* // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. С. 155.
16. *Stenina I.A., Pinus I.Yu., Rebrov A.I. et al.* // Solid State Ionics. 2004. V. 175. № 1–4. P. 445. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.12.037>
17. *Fang Y., Zhang J., Xiao L. et al.* // Adv. Sci. 2017. V. 4. P. 1600392. <https://doi.org/10.1002/advs.201600392>
18. *Thirupathi R., Kumari V., Chakrabarty S. et al.* // Progr. Mater. Sci. 2023. V. 137. P. 101128. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101128>
19. *Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 1023. <https://doi.org/10.1149/1.2086597>
20. *Kahlaoui R., Arbi K., Sobrados I. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1216. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02274>
21. *Arbi K., Lazarraga M.G., Chehimi D.B.H. et al.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 255. <https://doi.org/10.1021/cm030422i>
22. *Свитанько А.И., Новикова С.А., Стенина И.А. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 295. [*Svitan'ko A.I., Novikova S.A., Stenina I.A. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 273.] <https://doi.org/10.1134/S0020168514030145>
23. *Кунишина Г.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П., Калинин В.Т.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 589. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14050122>
24. *Xiao W., Wang J., Fan L. et al.* // Energy Storage Mater. 2019. V. 19. P. 379. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.012>
25. *Perez-Estebanez M., Isasi-Marin J., Tobbens D.M. et al.* // Solid State Ionics. 2014. V. 266. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.07.018>
26. *Zhang P., Matsui M., Hirano A. et al.* // Solid State Ionics. 2013. V. 253. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.022>
27. *Stenina I., Pyrkova A., Yaroslavl'tsev A.* // Batteries. 2023. V. 9. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.3390/batteries9010059>
28. *Safanama D., Adams S.* // J. Power Sources. 2017. V. 340. P. 294. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.076>
29. *Rettenwander D., Welzl A., Pristat S. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 1506. <https://doi.org/10.1039/C5TA08545D>
30. *Wu P., Zhou W., Su X. et al.* // Adv. Energy Mater. 2023. V. 13. P. 2203440. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203440>
31. *Медведева А.Е., Махонина Е.В., Печень Л.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 896. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070157>
32. *Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 402. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119>
33. *Yaroslavl'tsev A.B.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2935. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.025>
34. *DeWees R., Wang H.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. P. 3713. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900725>
35. *Paolella A., Zhu W., Campanella D. et al.* // Curr. Opin. Electrochem. 2022. V. 36. P. 101108. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101108>
36. *Курзина Е.А., Стенина И.А., Dalvi A. и др.* // Неорган. Материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1094. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21100079>
37. *Yaroslavl'tsev A., Stenina I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Suppl. 1. P. S97. <https://doi.org/10.1134/S0036023606130043>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.74:546.24:546.02

“УХОДЯЩАЯ СВЕРХСТРУКТУРА”: КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Sn}$)

© 2023 г. Е. А. Строганова^a, С. М. Казаков^a,
П. Б. Фабричный^a, М. И. Афанасов^a, А. Н. Кузнецов^{a, *}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alexei@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 27.08.2023 г.

Высокотемпературным ампульным синтезом получены серии соединений $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Sn}$; $x = 0-1$), которые охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{121}Sb и ^{119}Sn . Показано, что для $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ никель при изменении x от 1 до 0 распределяется по трем возможным позициям, две из которых дают суммарную заселенность, равную 1, и имеют упорядоченные вакансии, в то время как для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ при x , отличном от $\sim 0.9-1.0$, упорядочение вакансий пропадает. Установлена температурная зависимость наличия или отсутствия упорядочения вакансий для Ni_2SbTe_2 , которое пропадает при нагреве выше 600°C и вновь наблюдается при охлаждении.

Ключевые слова: слоистые фазы, теллуриды никеля, гетерометаллические связи, твердофазный синтез, порошковая дифракция, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X23601529, EDN: RJZGNB

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особое внимание привлекают интерметаллические соединения и их производные с низкоразмерной, в особенности слоистой структурой, которая образуется за счет чередования двумерных гетерометаллических фрагментов, зачастую разделенных ван-дер-ваальсовой щелью. Данная особенность кристаллического строения позволяет создавать двумерные (2D) материалы со свойствами, которые часто сильно отличаются от свойств объемных материалов (3D).

В литературе описано большое разнообразие квазидвумерных соединений с гетерометаллическими связями, в том числе со связями никеля-*p*-металлов 13–15 групп. Известно, что никель способен образовывать два типа квазидвумерных соединений с гетерометаллическими связями. Первый тип — блочные халькогениды никеля-*p*-металлов, второй — слоистые соединения, которые представлены семейством теллуридов никеля-*p*-металлов 13–15 групп.

На данный момент известны и охарактеризованы 22 представителя блочных халькогенидов никеля-*p*-металлов со стехиометрией $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$ и $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ и $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ [1–11].

Все вышеперечисленные соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии в пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$. Данные соединения можно рассматривать как структуры линейного срастания фрагментов двух типов: гетерометаллического и никель-халькогенидного блоков. Гетерометаллический блок состава ${}^2_\infty[\text{Ni}_5\text{M}]$ имеет структуру тетрагонально искаженного AuCu_3 в виду кубооктаэдра из никеля, центрированного атомом непреходного металла, в то время как никель-халькогенидный блок ${}^2_\infty[\text{Ni}_x\text{Ch}_2]$ имеет структуру типа антифлюорита Li_2O или структуру искаженного NaCl , которую также можно описывать как структуру дефектного Cu_2Sb . Гетерометаллические блоки образуют слои в плоскости *ab*, а никель-халькогенидные слои чередуются с ними вдоль оси *c*, что позволяет рассматривать данную структуру как квазидвумерную.

Второй тип квазидвумерных соединений со связями никель-*p*-металл — это семейство смешанных теллуридов никеля-*p*-металла, имеющих слоистую структуру и состав $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$, где $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ и $0 \leq x \leq 1$ [13–20]. Все эти соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии и пр. гр. $P6_3/mmc$ и $Z = 2$, кроме $\text{Ni}_{2.58}\text{SnTe}_2$, структура которого описана в группе $P1c$, что связано с проявлением сверхструктуры. Структура слои-

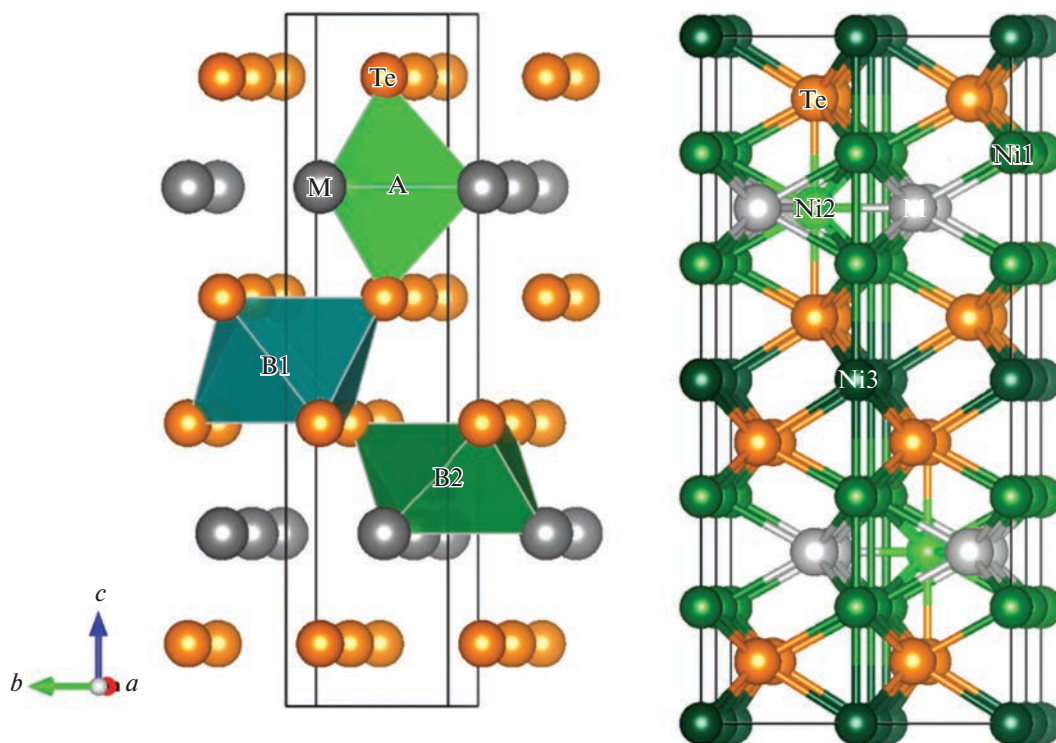


Рис. 1. Структура $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$: А — тригонально-бипирамидальная пустота (позиция Ni(2)), B1 (позиция Ni(3)) и B2 (позиция Ni(1)) — октаэдрические пустоты (слева атомы Ni опущены, справа атомы Ni указаны).

стых соединений является производной от комбинации структурного типа NiAs и структурного типа Ni_2In . Она основана на двумерно-бесконечных гетерометаллических фрагментах, ограниченных атомами теллура вдоль оси c , которые, в свою очередь, посредством слабых взаимодействий Te—Te образуют ван-дер-ваальсову щель.

Структура данных слоистых соединений представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку, образованную атомами теллура и p -металлом, при этом атомы Ni располагаются в тригонально-бипирамидальной или октаэдрических пустотах (рис. 1). Первый тип октаэдрических пустот образован только атомами Te (пустота типа B1). Данной пустоте соответствует позиция никеля типа Ni(3), расположенная в ван-дер-ваальсовой щели. Позиция Ni(1) соответствует октаэдрическим пустотам типа B2, образованным тремя атомами Te и тремя атомами p -металла, а позиция Ni(2) соответствует тригонально-бипирамидальной пустоте типа А; обе эти позиции располагаются в гетерометаллическом слое. Стоит отметить, что во всех соединениях состава $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ позиция Ni(1) полностью заселена атомами никеля, при этом позиции Ni(2) и Ni(3) заселены частично. Степень заселенности Ni(2) и Ni(3) зависит от количества никеля (от x) и типа непереходного металла в структуре $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ [12–19].

Например, в $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$ при уменьшении общего содержания никеля внутри ван-дер-ваальсовой щели наблюдается относительно постоянная заселенность позиции Ni(3) (около 25–30%), при этом заселенность позиции Ni(2) внутри гетерометаллического фрагмента уменьшается по мере уменьшения общего содержания никеля (50% — в $\text{Ni}_{2.79}\text{GaTe}_2$, 36% в — $\text{Ni}_{2.58}\text{GaTe}_2$), но позиция Ni(2) в $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$, в отличие от Ni(3), не может быть полностью вакантной [13].

Соединения Ni_3InTe_2 , $\text{Ni}_{3.32}\text{InTe}_2$, $\text{Ni}_{3.12}\text{In}_{0.86}\text{Te}_{2.14}$ несколько отличаются от остальных рассматриваемых теллуридов никеля- p -металлов по стехиометрии, поскольку в теллуридах никеля-индия происходит совместное заселение позиций атомами индия и теллура, но, несмотря на это, они являются родственными семейству $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$. Составы Ni_3InTe_2 , $\text{Ni}_{3.32}\text{InTe}_2$ и $\text{Ni}_{3.12}\text{In}_{0.86}\text{Te}_{2.14}$ можно описать как область твердых растворов между NiTe_2 и Ni_2In с общей формулой $\text{Ni}_{3\pm x}\text{In}_{1-y}\text{Te}_{2-y}$. В данных фазах преимущественно заселяется позиция Ni(3), при этом при уменьшении общего количества никеля происходит монотонное уменьшение заселенностей обеих позиций: и Ni(2), и Ni(3). Для $\text{Ni}_{3.32}\text{InTe}_2$ они равны 0.497 и 0.809, для Ni_3InTe_2 — 0.371 и 0.702 соответственно [14, 15].

Для соединения $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ ($x = 0.13$) было показано, что в рамках общего мотива структу-

ры $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ на основе $\text{NiAs}/\text{Ni}_2\text{In}$ с утроенным параметром c доля последних фрагментов меньше, и большую степень заполнения имеет позиция никеля в ван-дер-ваальсовой щели (заселенность позиции $\text{Ni}(3)$ равна 65.7%, а $\text{Ni}(2)$ — 26.4%) [16]. Количественные оценки заселенности позиций были также даны для $\text{Ni}_{2.58}\text{SnTe}_2$ [17]. Показано, что для данной стехиометрии заселяется только позиция в ван-дер-ваальсовой щели (на 58%), следовательно, фрагменты типа Ni_2In не наблюдаются, что согласуется с преимущественным заселением позиции $\text{Ni}(3)$, и установлено, что при увеличении содержания никеля преимущественно заполняется ван-дер-ваальсова щель. Более поздние исследования серии $\text{Ni}_{3-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Te}_2$ методом просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции показали, что данная структура в зависимости от стехиометрии (главным образом по никелю) может быть как соразмерной с утроением параметра c ячейки по сравнению с NiAs (состав $\text{Ni}_{2.51}\text{Sn}_{0.84}\text{Te}_2$), так и несоразмерной (состав $\text{Ni}_{2.35}\text{Sn}_{0.76}\text{Te}_2$) с вектором модуляции $q = 0.7c^*$ [18]. Заметим также, что соотношение олова и теллура смещено от стандартного 1 : 2 в сторону теллура, но при этом, по-видимому, за счет уменьшения количества олова, хотя авторы и не исключают возможности частичного заселения позиций олова теллуrom.

Таким образом, для соединений, содержащих в качестве p -металла индий и олово, преимущественно заполняется ван-дер-ваальсова щель, а не позиция $\text{Ni}(2)$, а в случае галлиевых соединений наблюдается обратная ситуация.

Единственным охарактеризованным представителем слоистых соединений типа $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$, где непреходный металл — это металл 15 группы, на сегодняшний день является Ni_2SbTe_2 (т.е. $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ с $x = 1$) [19]. Для образования структуры Ni_2SbTe_2 необходимо удалить каждый третий слой атомов никеля из NiSb и заменить атомы сурьмы на теллур в двух из трех слоев сурьмы, благодаря чему происходит утроение элементарной ячейки вдоль оси c и наблюдается наличие только одной позиции никеля — $\text{Ni}(1)$, а ван-дер-ваальсова щель остается полностью пустой.

Для фаз данного типа обнаруженное упорядочение вакансий в позициях атомов никеля по мере уменьшения его количества дает возможность для направленного внедрения в эти вакансии других элементов, способных модифицировать свойства соединений. В литературе описано интеркалирование $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$ с помощью LiH [20] и железа [21]. Изучение интеркалирования $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$ с помощью LiH представляет интерес с точки зрения потенциального применения данных матриц в качестве материалов для литий-ионных аккумуляторов. Изучение внедрения железа в $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$

показало возможность направленного изменения магнитных свойств соединения. Данные магнитных измерений показывают переход от парамагнетизма Паули, характерного для $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$, к низкотемпературному ферромагнитному упорядочению для $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$, возникновение которого можно связать с упорядоченным расположением железа в структуре [21].

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе, кристаллическом строении, а также о локальной структуре новых представителей слоистых соединений типа $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, сравнении локальных структур $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ и исследовании проявления упорядочения вакансий в $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали: никель (порошок, 99.98%), сурьму (порошок, 99.99%), олово (порошок, 99.99%), теллур (порошок, 99.999%). Никель предварительно прокалывали в течение нескольких часов при 550°C в токе сухого водорода хроматографической чистоты для восстановления оксидного слоя. Синтез всех теллуридов никеля- p -металла проводили по стандартной высокотемпературной ампульной методике. Стехиометрические смеси исходных простых веществ помещали в прокаленные кварцевые ампулы диаметром 8–15 мм и длиной 50–100 мм, которые затем вакуумировали до остаточного давления $(5-10) \times 10^{-3}$ мм рт. ст., отпайвали в пламени кислородной горелки и отжигали в печах 7 сут при 450, 550, 750°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) в зависимости от состава (табл. 1).

Уточнение кристаллических структур соединений по данным порошковой дифракции, полученным с помощью порошковых дифрактометров Bruker D8 Advance и Aeris (Panalytical) с геометрией съемки на отражение, без монохроматора (съемку осуществляли в режиме постоянного вращения образца, $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), проводили полнопрофильным методом Ритвельда, реализованным в пакете программ “TOPAS” версия 4.2 [22].

Порошковую *in situ* дифракцию проводили в диапазоне температур 26–550°C с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра высокого разрешения Rigaku SmartLab с двумерным полупроводниковым детектором HyPix-3000 с CuK_{α} -излучением. Вклад CuK_{β} удаляли с помощью никелевого фильтра. Измерения проводили в камере высокотемпературной печи Anton Paar НТК 1200N.

Мессбауэровские спектры ^{121}Sb и ^{119}Sn получали на спектрометре Ms-1104Em с источником $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ и $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ соответственно. Измерения на ядрах ^{121}Sb выполняли при температуре источника и исследуемого образца $T_s = T_a = 100 \text{ K}$;

Таблица 1. Заложенные составы и условия отжига образцов в системах Ni–Sb–Te, Ni–Fe–Sb–Te, Ni–Sn–Te

Заложенная стехиометрия	Режим отжига
Ni ₃ SbTe ₂	1 отжиг: $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч 2 отжиг: $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч 3 отжиг: $T = 450^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч
Ni _{2.85} SbTe ₂	
Ni _{2.75} SbTe ₂	
Ni _{2.5} SbTe ₂	
Ni _{2.25} SbTe ₂	
Ni _{2.1} SbTe ₂	
Ni ₂ SbTe ₂	
Ni ₂ Fe _{0.2} SbTe ₂	1 и 2 отжиг: $T = 550^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч
Ni ₂ SnTe ₂	1 отжиг: $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч
Ni _{2.5} SnTe ₂	
Ni _{2.6} SnTe ₂	
Ni _{2.7} SnTe ₂	
Ni _{2.8} SnTe ₂	
Ni ₃ SnTe ₂	

измерения на ядрах ¹¹⁹Sn проводили при комнатной температуре. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовали методы модельной расшифровки (программа “SPECTR” [23–27]) и восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров (программа “DISTRI” [27]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системе Ni–Sb–Te синтезированы однофазные образцы состава Ni_{3–x}SbTe₂, где $x = 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1.0$, для образца с $x = 0$ обнаружена небольшая примесь NiSb. Рентгенограммы всех образцов были проиндексированы в предположении об изоструктурности ранее полученным слоистым теллуридам никеля-*p*-металла (пр. гр. $P6_3/mmc$) (табл. 2). Установлено, что в системе Ni–Sb–Te наличие сверхструктурных отражений на малых углах, обуславливающих утроение ячейки по *c* относительно простого типа NiAs, наблюдается при содержании никеля в диапазоне $0.9 < x < 0.75$, т.е. для составов Ni_{2.1}SbTe₂ и Ni_{2.25}SbTe₂, причем во втором составе сверхструктура выражена очень слабо (рис. 2).

Интересно отметить, что в литературе описан еще один случай отсутствия упорядочения по типу фаз Ni_{3–x}MTe₂ в родственных системах — это ряд твердых растворов PdTe_{1–x}Bi_x ($x < 0.8$), структура которого построена путем статистического замещения атомов Te в структуре PdTe (тип NiAs, гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mmc$) на атомы Bi [28]. Заселенность позиции *p*-элемента статистическая, как в случае Ni_{3–x}SbTe₂ ($0 < x < 0.75$). Любопытно, что для платины фазы такого типа не образуются, как не образуется и теллурид со структурой NiAs, зато существует ряд упорядоченных интерметаллидов с никелем [29], тогда как для палладия более характерно наличие твердого раствора.

Рентгенографические данные по серии Ni_{3–x}SnTe₂ ($x = 0–1$) в целом согласуются с известными литературными сведениями. Все составы, за исключением $x = 0.9–1.0$, получены в ин-

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек тройных фаз Ni_{3–x}MTe₂ (M = Sb, Sn) по данным индексирования рентгенограмм (после третьего отжига)

Заложенный состав	a , Å	c , Å	V , Å ³
Ni ₃ SbTe ₂	3.9696(1)	5.2692(1)	71.905(3)
Ni _{2.85} SbTe ₂	3.9742(5)	5.2724(6)	72.12(1)
Ni _{2.75} SbTe ₂	3.9529(8)	5.2583(1)	71.16(1)
Ni _{2.5} SbTe ₂	3.9280(1)	5.2518(1)	70.17(2)
Ni _{2.25} SbTe ₂	3.9114(2)	5.2418(2)	69.451(4)
Ni _{2.1} SbTe ₂	3.9169(9)	15.738(9)	209.1(1)
Ni ₂ SbTe ₂	3.9048(9)	15.661(3)	206.80(6)
Ni ₃ SnTe ₂	3.9837(9)	15.779(2)	216.90(4)
Ni _{2.8} SnTe ₂	3.970(1)	15.788(5)	215.5(1)
Ni _{2.7} SnTe ₂	3.9709(6)	15.731(4)	214.81(6)
Ni _{2.6} SnTe ₂	3.9479(3)	15.760(1)	212.73(3)
Ni _{2.5} SnTe ₂	3.9417(7)	15.752(4)	211.95(7)
Ni _{2.1} SnTe ₂	3.931(3)	15.773(7)	211.08(7)

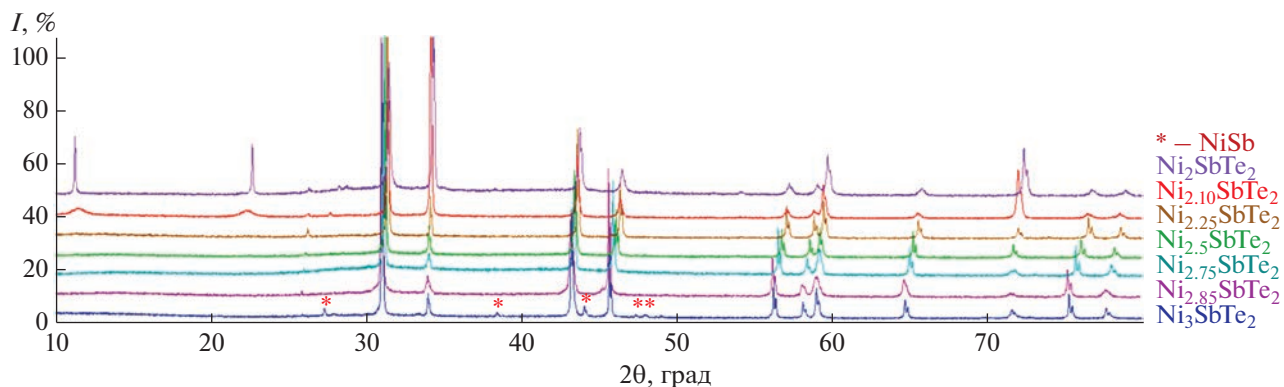


Рис. 2. Рентгенограммы $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$. Звездочкой показана примесь NiSb.

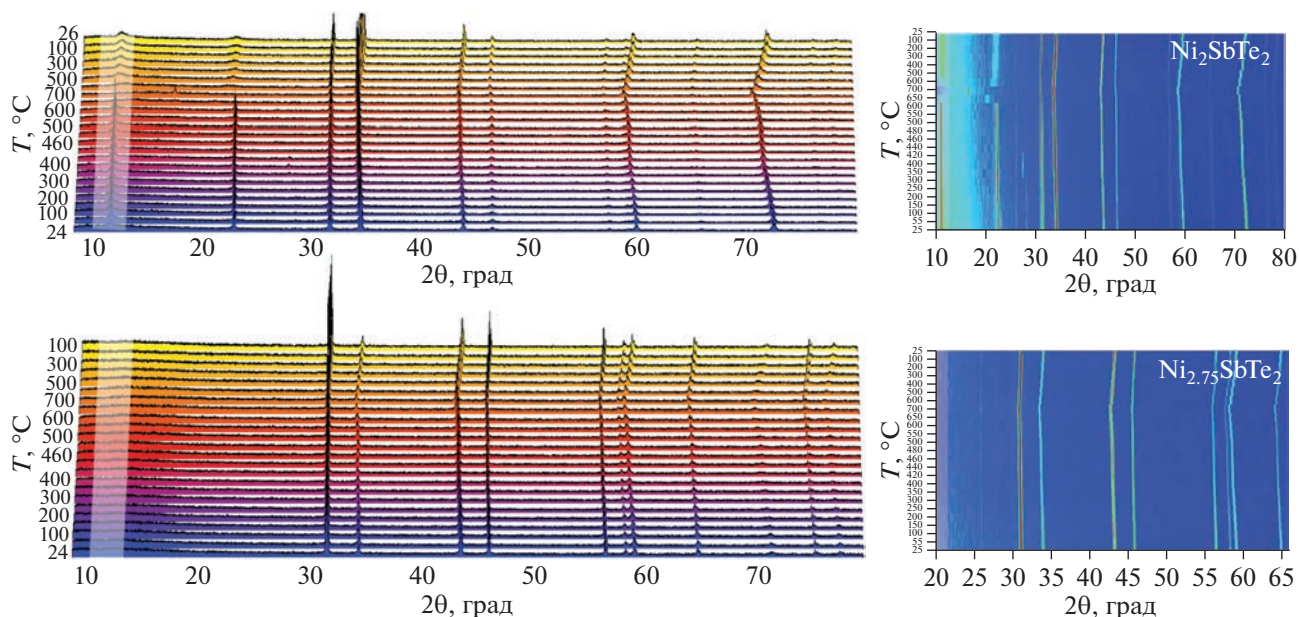


Рис. 3. 3D- и 2D-дифрактограммы *in situ* эксперимента Ni_2SbTe_2 (сверху) и $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$ (снизу).

дивидуальном состоянии по данным порошковой рентгенографии, для указанных значений x , являющихся самыми большими в серии, наблюдалась небольшая примесь SnTe. Образец $\text{Ni}_2\text{Fe}_{0.2}\text{SbTe}_2$ также был неоднотелом и содержал примеси как теллурида олова, так и теллурида железа. Следует отметить, что наличие несоразмерных модуляций для соединений олова, показанное в [18] для составов, обедненных по никелю, не оказало существенного влияния на индифицирование, все рентгенограммы было возможно проиндифицировать с утроенным c по отношению к стандартному типу NiAs. По-видимому, это связано со слабым проявлением сверхструктуры для оловянных образцов в данных порошковой рентгенографии, отмеченным в [18].

Очень интересные данные были получены при изучении поведения образцов $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ при на-

гревании. По данным *in situ* рентгеновской дифракции показано, что на проявление упорядочения, помимо стехиометрии по никелю, также влияет температура, но только в случае Ni_2SbTe_2 (рис. 3). Сверхструктура в Ni_2SbTe_2 исчезает при $T \sim 600^\circ\text{C}$, в то время как для богатых никелем фаз проявлений сверхструктурных отражений нет во всем изученном диапазоне температур. Еще более интересным представляется факт, что сверхструктурные отражения, хотя и уширенные, начинают проявляться снова при охлаждении образца.

Кристаллические структуры $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ были уточнены полнопрофильным методом Ритвельда по данным порошковой дифракции. В качестве моделей для уточнения структур были использованы модель ячейки NiAs и структура Ni_2SbTe_2 , определенная ранее по данным монокристаллической рентгеновской дифракции [19]. Уточнение пара-

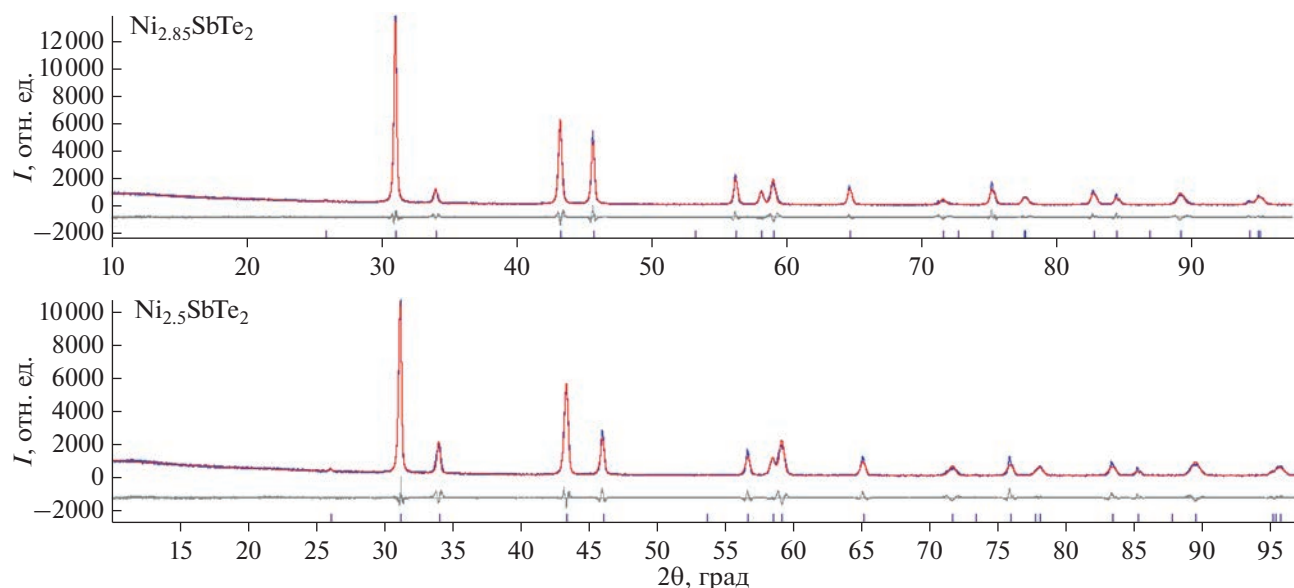


Рис. 4. Экспериментальные, расчетные и разностные профили рентгенограмм для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 0.15, 0.50$ (уточнение в рамках статистической модели заселения позиций Sb и Te).

метров атомного смещения проводили в изотропном приближении. Для позиций никеля, заселенность которых уточнялась, параметры атомного смещения были зафиксированы.

Для образцов $\text{Ni}_{2.50}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{2.85}\text{SbTe}_2$ в соответствии с данными индирования и отсутствием отражения около $9^\circ 2\theta$ смогли уточнить структуру, используя полнопрофильный метод Ритвелда, с удовлетворительными значениями факторов достоверности: $R_{\text{Bragg}} = 2.55\%$, $R_p = 6.86\%$, $R_{\text{wp}} = 9.78\%$ для первого соединения и $R_{\text{Bragg}} = 1.76\%$, $R_p = 6.25\%$, $R_{\text{wp}} = 8.75\%$ для второго (рис. 4). Составы при этом были уточнены как $\text{Ni}_{2.40(12)}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{2.80(8)}\text{SbTe}_2$ соответственно. Однако для $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$ в рамках однофазного уточнения разностный профиль и высокие R -факторы указывали на неудовлетворительное описание.

В случае $\text{Ni}_{2.50}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$ наименьших значений R -факторов, существенно уменьшившихся по сравнению с однофазным уточнением, удалось достичь при двухфазном уточнении, где доминирующая фаза имеет структуру, основанную на Ni_2SbTe_2 , а примесная представляет собой простую структуру типа NiAs. При этом по рентгеновским данным невозможно установить, содержит ли вторая фаза сурьму. Однако, основываясь на данных мессбауэровской спектроскопии (см. ниже), где параметры спектров практически совпадают для Ni_2SbTe_2 и $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, предполагаем, что только основная фаза содержит сурьму, а вторая является бинарным теллуридом $\text{Ni}_{0.8}\text{Te}$ со структурой NiAs. Кроме того, мы решили уточнить все структуры в рамках упорядоченной мо-

дели заселения позиций сурьмы и теллура, что вызывает необходимость утроения параметра c по сравнению с со структурой NiAs. Очевидно, что такое упорядочение не может быть зафиксировано по рентгенографическим данным, а утроение параметра c связано с упорядочением вакансий в позициях никеля, которое заметно для составов возле $x \sim 1$. На наш взгляд, такое представление имеет смысл по следующим причинам: а) близость параметров мессбауэровских спектров для всей серии указывает на одинаковое окружение сурьмы в Ni_2SbTe_2 и $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$; б) при увеличении содержания никеля мы фактически добавляем никель в структуру Ni_2SbTe_2 , где позиции сурьмы и теллура разделены. Логично было бы предположить, что они остаются разделенными и далее. На рис. 5 показаны экспериментальный, уточненный и разностный профили для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ в модели с разделением позиций сурьмы и теллура. Параметры уточнения и другие структурные параметры представлены в табл. 3–5. В табл. 3 для сравнения приведены параметры элементарной ячейки без утроения c для $x = 0.25$ и 0.5 .

При сравнении структурных параметров Ni_2SbTe_2 , полученных с помощью порошковой ($a = 3.9076(5) \text{ \AA}$, $b = 15.6742(1) \text{ \AA}$) и монокристалльной рентгеновской дифракции ($a = 3.9030(9) \text{ \AA}$, $c = 15.634(3) \text{ \AA}$) [19], видно, что значительных отличий нет, параметры имеют одинаковые значения в пределах погрешности.

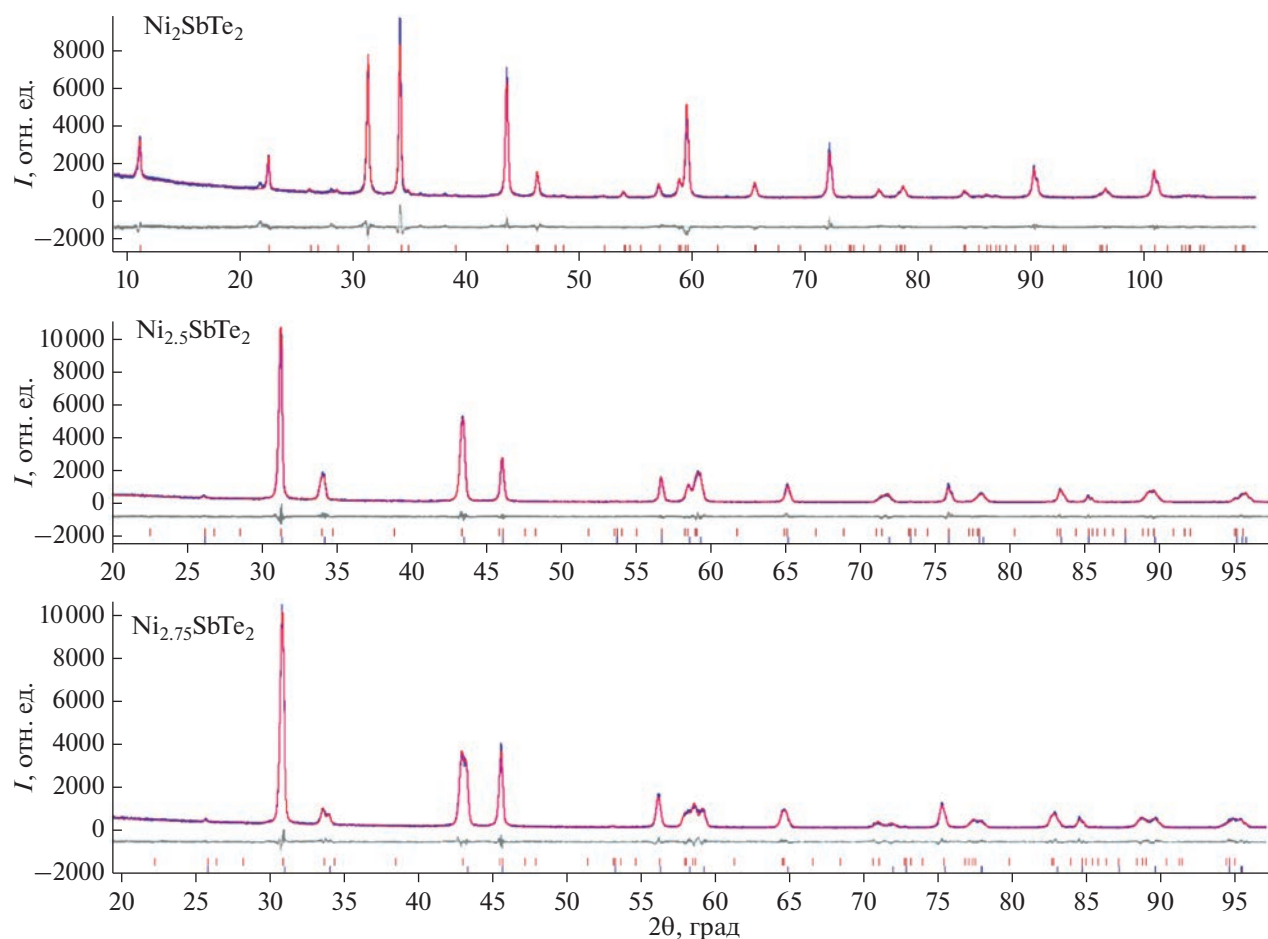


Рис. 5. Экспериментальные, расчетные и разностные профили рентгенограмм для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 1, 0.5, 0.25$ (уточнение в рамках упорядоченной модели заселения позиций Sb и Te).

Мессбауэровская спектроскопия образцов $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$

Мессбауэровские спектры ^{121}Sb всех образцов серии $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$) содержат единственный синглет (или неразрешенный дублет, рис. 6). В случае состава Ni_2SbTe_2 это означает наличие только одной позиции никеля – Ni(1), при этом позиции Ni(2) и Ni(3) являются незаполненными. Как было упомянуто ранее, по данным рентгеновской дифракции для составов $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) пропадает упорядочение вакансий в позиции Ni(3). Присутствие в мессбауэровском спектре для всей серии единственного синглета (табл. 7) означает, что локальное окружение сурьмы не меняется по сравнению с таковым в Ni_2SbTe_2 и состоит из никеля в позиции Ni(1), а Ni(2) отсутствует. Переменная заселенность позиции Ni(3) не меняет ближайшее координационное окружение Sb. Наблюдаемые значения δ характерны для атомов Sb(0) в теллуридах сурьмы [30].

Картина локального окружения олова в зависимости от стехиометрии по никелю, по данным

мессбауэровской спектроскопии, заметно отличается от таковой для сурьмы (рис. 7). Анализ приведенных выше спектров $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ показал, что в Ni_3SnTe_2 , $\text{Ni}_{2.8}\text{SnTe}_2$ и $\text{Ni}_{2.6}\text{SnTe}_2$ атомы олова занимают две неэквивалентные позиции, характеризующиеся низкой симметрией локального окружения, о чем свидетельствует присутствие в спектре ^{119}Sn двух дублетов квадрупольного расщепления, обозначенных Дублет 1 и Дублет 2. Они соответствуют двум возможным вариантам окружения олова в гетерометаллическом слое: без дополнительной позиции никеля (тригональная призма) и с дополнительной позицией (трехшпичная тригональная призма, отвечает появлению фрагментов структуры типа Ni_2In). При увеличении общего содержания никеля наблюдается увеличение интенсивности Дублета 2. В случае самого обедненного состава Ni_2SnTe_2 Дублет 2 полностью отсутствует. Такое изменение мессбауэровских спектров ^{119}Sn можно объяснить тем, что в соединениях $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ при варьировании x от 1 до 0 сначала преимущественно происхо-

Таблица 3. Параметры уточнения структур $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 1, 0.5, 0.25$ по порошковым данным. Параметры ячеек даны как для упорядоченной (УМ), так и для статистической моделей (СМ) заселения позиций Sb и Te

Параметр	Ni ₂ SbTe ₂	Ni _{2.44(1)} SbTe ₂ *			Ni _{2.75(2)} SbTe ₂ *	
Тип излучения	CuK _α (λ = 1.54178 Å)					
Пр. гр.	P6 ₃ /mmc					
	УМ	УМ	СМ	УМ	СМ	
a, Å	3.9076(5)	3.9402(2)	3.9406(7)	3.9558(1)	3.9555(1)	
c, Å	15.6742(1)	15.8349(4)	5.2494(1)	15.8749(5)	5.2354(2)	
V, Å ³	207.273(6)	212.91(2)	70.595(3)	215.13(1)	70.939(6)	
Z	2					
Плотность, г/см ³	7.921(2)	8.115(15)			8.310(15)	
Коэффициент поглощения μ, см ⁻¹	22.32(2)	23.70(55)			17.36(27)	
Число уточняемых параметров	15	22			22	
R _p /R _w /R _{Bragg} , %	5.91/7.88/2.90	5.08/6.76/1.07			4.92/6.47/1.50	

* Уточнение структуры приведено в сверхячейке NiAs с утроенным параметром c .

Таблица 4. Координаты атомов, заселенности позиций, значения параметров атомного смещения для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 1, 0.5, 0.25$

Атом	Кратность позиции	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Ni_2SbTe_2						
Ni(1)	4e	0	0	0.16652(9)	1	0.44(5)
Sb	2c	1/3	2/3	1/4	1	1.13(5)
Te	4f	1/3	2/3	0.58639(5)	1	0.98(4)
$\text{Ni}_{2.44(1)}\text{SbTe}_2$						
Ni(1)	4e	0	0	1/2	0.441(16)	1
Ni(3)*	2a	0	0	0.1671(4)	1	2.08(12)
Sb	2c	1/3	2/3	1/4	1	1.3(2)
Te	4f	1/3	1/6	0.5839(2)	1	0.97(10)
$\text{Ni}_{2.75(2)}\text{SbTe}_2$						
Ni(1)	4e	0	0	1/2	0.749(17)	1
Ni(3)*	2a	0	0	0.1584(4)	1	1.41(10)
Sb	2c	1/3	2/3	1/4	1	0.98(13)
Te	4f	1/3	2/3	0.5821(2)	1	0.54(7)

* Нумерация кристаллографических позиций дается в соответствии с рис. 1.

Таблица 5. Значения основных межатомных расстояний в $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 1, 0.5, 0.25$

Связь	Межатомное расстояние, $\text{ \AA}$	Связь	Межатомное расстояние, $\text{ \AA}$
Ni_2SbTe_2			
Ni(1)–Ni(1)	2.639	Ni(1)–Sb	2.613
Ni(1)–Ni(1)	3.907	Ni(1)–Te	2.569
$\text{Ni}_{2.44(1)}\text{SbTe}_2$			
Ni(1)–Ni(1)	3.940	Ni(3)–Sb	2.626
Ni(1)–Ni(3)	2.646	Ni(1)–Te	2.629
Ni(3)–Ni(3)	2.625	Ni(3)–Te	2.629
Ni(3)–Ni(3)	3.940		
$\text{Ni}_{2.75(2)}\text{SbTe}_2$			
Ni(1)–Ni(1)	3.955	Ni(3)–Sb	2.707
Ni(1)–Ni(3)	2.515	Ni(1)–Te	2.630
Ni(3)–Ni(3)	2.908	Ni(3)–Te	2.585
Ni(3)–Ni(3)	3.956		

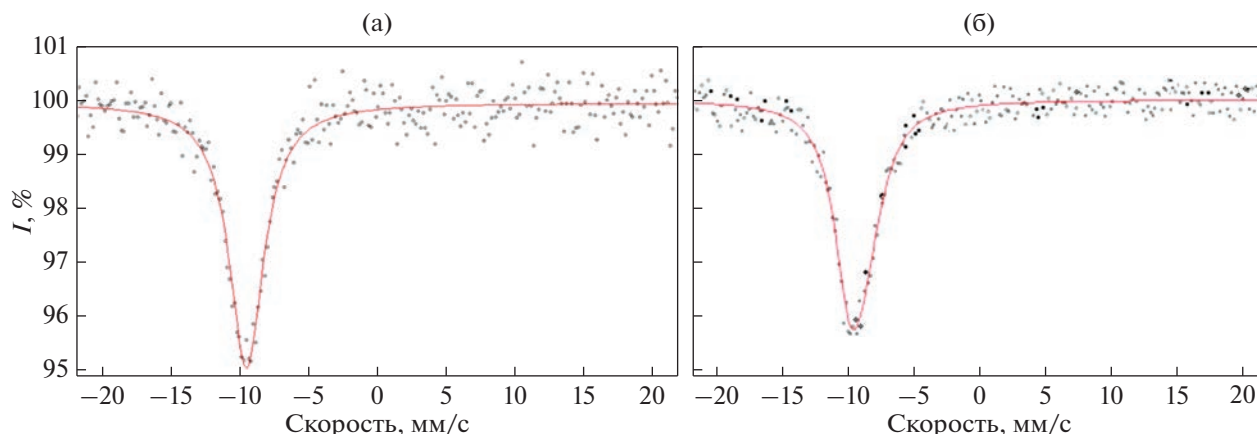


Рис. 6. Мессбауэровские спектры ^{121}Sb образцов Ni_2SbTe_2 (а) и $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$ (б).

дит заполнение ван-дер-ваальсовой щели атомами Ni, а при достижении определенного значения x ($x \sim 0.3\text{--}0.4$) начинается постепенное заполнение дополнительной позиции никеля в гетерометаллическом слое — Ni(2). В результате в соединении состава Ni_3SnTe_2 позиция Ni в ван-дер-ваальсовой щели будет иметь заселенность $\sim 70\%$, а дополнительная позиция в гетерометаллическом слое будет заполнена на $\sim 30\%$, соотношение заселенностей Ni(2) и Ni(3) в Ni_3SnTe_2 оказывается обратным соотношению в галлиевых соединениях. Кроме того, позиция Ni(3) остается частично заполненной даже в случае самого обедненного состава.

Таким образом, ключевые различия между сурьма- и оловосодержащими соединениями заключаются в том, что для $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ никель при изменении x от 1 до 0 распределяется по трем возможным позициям, две из которых характеризуются наличием упорядоченных вакансий и дают максимальную суммарную заселенность, равную 1, в то время как для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ при x , отличном от $\sim 0.9\text{--}1.0$, упорядочение вакансий пропадает. Кроме того, упорядочение вакансий пропадает даже для Ni_2SbTe_2 при нагреве выше 600°C . Однако оно возникает снова при охлаждении того же образца, что предполагает динамическую миграцию атомов никеля по вакансиям.

Таблица 6. Значения основных межатомных расстояний в Ni_2SbTe_2 [19]

Связь	Межатомное расстояние, Å
Ni–Ni	2.612
Ni–Sb	2.607
Ni–Te	2.583

Таблица 7. Значения изомерного сдвига δ и полной ширины на полувысоте 2Γ пика резонансного поглощения в мессбауэровских спектрах ^{121}Sb образцов системы Ni–Sb–Te

Состав	δ , мм/с	2Γ , мм/с*
$\text{Ni}_{2.0}\text{SbTe}_2$	-9.6 ± 0.1	3.3 ± 0.2
$\text{Ni}_{2.25}\text{SbTe}_2$	-9.5 ± 0.1	3.4 ± 0.2
$\text{Ni}_{2.50}\text{SbTe}_2$	-9.6 ± 0.1	3.1 ± 0.2
$\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$	-9.6 ± 0.1	3.0 ± 0.2

* Значения 2Γ несущественно превышают естественную ширину линии ($2\Gamma_{\text{nat}} = 2.1$ мм/с) для мессбауэровского перехода на ядрах ^{121}Sb , что позволяет считать их квадрупольные взаимодействия в указанных соединениях пренебрежимо слабыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокотемпературным ампульным синтезом получены серии фаз $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Sn}$). Указанные фазы охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции как принадлежащие к структурному типу B8 с ячейкой на основе типа NiAs или гексагонального гибрида NiAs/ Ni_2In . С использованием мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{121}Sb и ^{119}Sn изучена локальная структура и мотив упорядочений вакансий никеля в данных фазах. Показано, что ключевые различия между сурьма- и оловосодержащими соединениями заключаются в том, что для $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ никель при изменении x от 1 до 0 распределяется по трем возможным позициям, упорядочение вакансий в которых обуславливает устроение ячейки по с относительно простого типа NiAs/ Ni_2In , в то время как для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ при x , отличном от $\sim 0.9\text{--}1.0$, упорядочение вакансий пропадает, а структура может быть формально описана в рамках неупорядоченной модели заселения позиций непереходных элементов. Кроме того, установлена термическая зависимость существования упорядочения вакансий для Ni_2SbTe_2 , которое пропа-

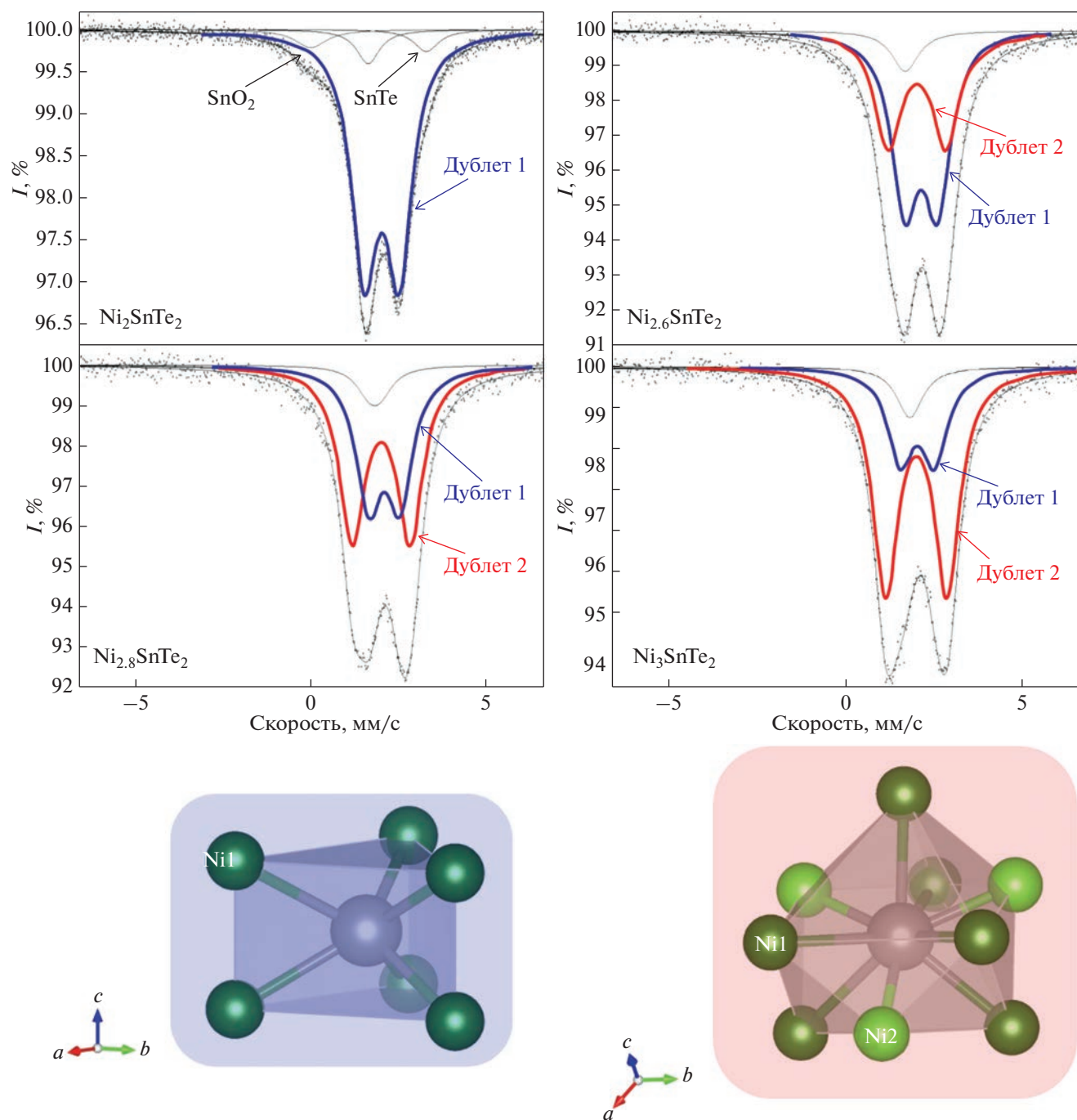


Рис. 7. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ и возможные варианты окружения олова в структуре.

Таблица 8. Значения изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления ΔE_Q для мессбауэровских спектров ^{119}Sn $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$

Состав		Ni_2SnTe_2	$\text{Ni}_{2.6}\text{SnTe}_2$	$\text{Ni}_{2.8}\text{SnTe}_2$	Ni_3SnTe_2
Дублет 1	δ , мм/с	2.05	2.10	2.08	2.01
	ΔE_Q , мм/с	0.99	0.92	0.89	0.97
	A , %	86	55	40	26
Дублет 2	δ , мм/с	—	1.98	1.99	1.98
	ΔE_Q , мм/с	—	1.62	1.65	1.73
	A , %	—	38	53	66

дает при нагреве выше 600°C и возникает вновь при охлаждении образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 20-33-90209 Аспиранты). Рентгенографические исследования выполнены при поддержке Программы развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reynolds T.K., Bales J.G., DiSalvo F.J. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4746.
<https://doi.org/10.1021/cm020585r>
2. Kuznetsov A.N., Serov A.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 3. P. 373.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501197>
3. Исаева А.А., Баранов А.И., Доэрт Т. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2007. Т. 56. № 9. С. 1632.
4. Isaeva A.A., Baranov A.I., Kloo L. et al. // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 1071.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.005>
5. Baranov A.I., Isaeva A.A., Kloo L. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 6667.
<https://doi.org/10.1002/chin.200352007>
6. Baranov A.I., Isaeva A.A., Kloo L. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 3616.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.05.061>
7. Isaeva A.A., Baranov A.I., Doert Th. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.003>
8. Stroganova E.A., Kazakov S.M., Khrustalev V.N. et al. // J. Solid State Chem. 2022. V. 306. P. 122815.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122815>
9. Stroganova E.A., Kazakov S.M., Efimov N.N. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 15081.
<https://doi.org/10.1039/D0DT03082A>
10. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Zakharova E.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1625.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130059>
11. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Serov A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 696. P. 413.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.292>
12. Литвиненко О.Н., Кузнецов А.Н., Оленев А.В. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2007. Т. 56. № 10. С. 1879.
13. Isaeva A.A., Makarevich O.N., Kuznetsov A.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 1395.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200901027>
14. Larsson A.-K., Noren L., Withers R.L. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 2723.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.020>
15. Noren L., Withers R.L., Brink F.J. // J. Alloys Compd. 2003. V. 353. P. 133.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01309-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01309-9)
16. Deiseroth H.-J., Aleksandrov K., Reiner C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 8. P. 1561.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200501020>
17. Deiseroth H.-J., Sprirovski F., Reiner C. et al. // Z. Kristallogr. New Crystal Structures. 2007. V. 222. P. 169.
<https://doi.org/10.1524/ncrs.2007.0070>
18. Dankwort T., Duppel V., Deiseroth H.-J. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 7.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/9/094001>
19. Reynolds T.K., Kelley R.F., DiSalvo F.J. // J. Alloys Compd. 2004. V. 366. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.07.008>
20. Бузанов Г.А., Строганова Е.А., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 569.
21. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Zakharova E.Yu. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 250. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.020>
22. Laufek F., Drábek M., Skála R. et al. // Can. Mineral. 2007. V. 45. P. 1213.
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.45.5.1213>
23. Bruker AXS Topas V4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, 2009.
24. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 224 с.
25. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000. 431 с.
26. Русаков В.С. // Изв. РАН. Сер. физическая. 1999. Т. 63. № 7. С. 1389.
27. Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K. // Hyperfine Interact. 2005. V. 164. P. 87.
<https://doi.org/10.1007/s10751-006-9236-2>
28. Захарова Е.Ю., Маханёва А.Ю., Казаков С.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1250.
29. Федоров П.П., Попов А.А., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1805.
30. Lippens P.E. // Solid State Commun. 2000. V. 113. P. 399.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00501-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00501-3)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032,546.02

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО В ПРИСУТСТВИИ $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, СИНТЕЗИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2023 г. А. В. Егорышева^а, *, С. В. Голодухина^а, К. Р. Плукчи^а, Е. Ю. Либерман^б, О. Г. Эллерт^а,
А. В. Наумкин^с, А. В. Чистяков^д, И. В. Колесник^е, О. В. Арапова^д

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

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

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^дИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

^еФакультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 06.07.2023 г.

Принята к публикации 18.07.2023 г.

Разработаны методики синтеза $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита цитратным методом и соосаждением с последующим отжигом. Показано влияние условий синтеза на морфологию образцов. Проведен сравнительный анализ каталитических свойств $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами, в реакции окисления СО. Наибольшую эффективность и стабильность продемонстрировал катализатор, синтезированный цитратным методом (температура 90%-ной конверсии СО составила $T_{90} = 336^\circ\text{C}$). Методами ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*, рентгенофотополупроводниковой спектроскопии и термопрограммируемой десорбции O_2 исследована поверхность $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа. Показано, что каталитическое окисление СО на поверхности $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ протекает по механизму Марса–ван Кравелена и сопровождается окислительно-восстановительными процессами $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$. Установлено отсутствие загрязнения поверхности образца в процессе катализа.

Ключевые слова: сложный оксид никеля, розиаит, соосаждение, цитратный синтез, РФЭС, ИК-спектры диффузного отражения *in situ*, ТПД O_2

DOI: 10.31857/S0044457X23601220, **EDN:** USAKQQ

ВВЕДЕНИЕ

Задача перехода к экологически чистой энергетике в современном мире стоит особенно остро. Важной проблемой является удаление из автомобильных выхлопных газов монооксида углерода — одного из самых токсичных загрязняющих веществ. Одними из наиболее эффективных катализаторов окисления СО на данный момент являются катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt), но их главный недостаток — ограниченность ресурсов и, как следствие, очень высокая цена. Активность катализатора определяется его окислительно-восстановительными свойствами, мобильностью кислорода в кристаллической решетке и наличием большого количества кислородных вакансий, что в значительной степени зависит от состава и структурных особенностей материала. Поэтому решение поставленной задачи требует проведения систематического исследования широкого круга объектов. Обзор отечественной и зарубежной научной литературы показывает, что хо-

рошие результаты показали катализаторы на основе сложных оксидов *d*- и *f*-элементов со структурой перовскита и шпинели [1–5]. Наибольший интерес среди исследователей вызывают катализаторы на основе Ni, что обусловлено их высокой каталитической активностью и низкой ценой [6–9]. Однако многим никелевым катализаторам свойственна быстрая деактивация [10].

Ранее нами предложены новые эффективные катализаторы окисления на основе железосодержащих антимоноатов РЗЭ со структурой розиаита $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{1.5}^{\text{V}}\text{O}_6$ [11–13]. Показана их высокая активность в реакции окисления СО и стабильность работы без предварительной активации. Одним из важнейших факторов, способствующих высокой активности и устойчивости этих катализаторов, является способность к редокс-переходам $\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}^{+5}$ и $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, обеспечивающим высокую мобильность кислорода в приповерхностном слое катализатора. Существование изоструктур-

ного $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{1.5}^{\text{V}}\text{O}_6$ Ni-содержащего соединения $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ было показано в работе [14]. Сложные антимонаты никеля в качестве катализаторов ранее не рассматривались. Известно, что выбранный метод синтеза катализатора может значительно влиять на его каталитическую активность. Поэтому представляет интерес исследование каталитических свойств в реакции окисления СО никельсодержащих антимонатов РЗЭ со структурой розианта.

Настоящая работа посвящена изучению каталитических свойств в реакциях окисления СО соединения со структурой розианта $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ синтезировали различными методами: цитратным, соосаждением с последующим отжигом, соосаждением с последующей гидротермальной обработкой и отжигом. Учитывая высокую летучесть оксидов сурьмы, общим требованием к процедуре синтеза являлся ступенчатый отжиг, обеспечивающий синтез промежуточных нелетучих соединений сурьмы при относительно низких температурах. В качестве исходных реактивов использовали $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) и Sb_2O_3 (99%).

При синтезе цитратным методом в небольшом количестве воды смешивали нитраты лантана и никеля, оксид сурьмы, этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (ч.), одноводную лимонную кислоту (х. ч.), взятые в двухкратном избытке относительно катионов металлов, и HNO_3 (ос. ч.). Полученную смесь выдерживали на водяной бане при 80°C до загустевания раствора. После этого реакцию смесь высушивали при 110°C до образования ломкой пены и перетирали. Для удаления нитратов порошок прогревали 4 ч при температуре 350°C и еще 4 ч при температуре 450°C , а затем проводили отжиг по стандартной схеме: 650°C – 24 ч, 900°C – 24 ч и 1050°C – 48 ч.

Использование метода соосаждения позволяет снизить необходимые для синтеза температуры по сравнению с методом термического разложения нитратов. Чтобы приготовить реакцию смесь для синтеза, нитраты лантана и никеля предварительно полностью растворяли в дистиллированной воде. Раствор медленно прикапывали к водному раствору NaOH и перемешивали на магнитной мешалке 20–30 мин. К промытому осадку добавляли Sb_2O_3 и 40 мл дистиллированной воды, а полученную суспензию помещали в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 100 мл (степень заполнения 40%) и выдерживали при температуре 200°C в течение 24 ч. После завершения гидротермальной обработки полученный оса-

док высушивали при 50°C и ступенчато отжигали при температурах 650, 900, 1050°C по 24 ч. Также для сравнения синтезировали образцы без гидротермальной обработки осадка.

Полноту прохождения реакции оценивали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye). Данные дифракции регистрировали в диапазоне углов 2θ от 10° до 65° с шагом 0.01° , время накопления 0.3 с/шаг. Идентификацию известных фаз проводили с помощью базы данных JCPDS Research Associateship.

Морфологию синтезированных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40, оснащенной детектором X-Max Oxford Instruments, позволяющим проводить рентгено-спектральный микроанализ (РСМА) образцов.

Каталитические свойства образцов в реакции окисления СО изучали проточным методом с применением газохроматографического анализа. Эксперименты проводили в U-образном проточном кварцевом реакторе, в который между слоями колотого кварца загружали навеску катализатора 0.3 г. Модельная газовая смесь подавалась снизу реактора со скоростью 1 мл/с, температуру в реакторе определяли по показаниям термопары в центре реактора на уровне каталитического слоя. Пропускаемая модельная смесь газов в случае реакции окисления СО содержала (об. %): СО – 1.5; O_2 – 10; N_2 – баланс. Измерения концентрации газов на выходе из реактора проводили при помощи газового хроматографа Chrom-5 на набивной разделительной колонке (молекулярные сита 13X) длиной 5 м с внутренним диаметром 4 мм при температуре колонки 80°C . Концентрацию СО определяли по показаниям катарометрического детектора, обработку хроматограмм проводили в программе Экохром. Поскольку изменением объема реакционной смеси в данной схеме эксперимента можно пренебречь, для расчета конверсии СО (α , %) использовали формулу:

$$\alpha, \% = \frac{[C_0] - [C]}{[C_0]} \times 100\%,$$

где $[C_0]$ – исходная концентрация СО в модельной смеси, об. %; $[C]$ – текущая концентрация газа на выходе из реактора, об. %.

Величину удельной поверхности синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора АТKh06 (Katakron, Россия). В качестве газоносителя использовали гелий марки А. Для расчета удельной поверхности применяли модель Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Фотоэлектронные спектры получали с предварительно дегазированных в вакууме образцов

с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PHOIBOS 100-5MCD (Specs GmbH) и рентгеновским источником $MgK_{\alpha}/AlK_{\alpha}$ XR-50 (Specs GmbH). Для фотоэлектронного возбуждения использовали характеристическое AlK_{α} -излучение мощностью 250 Вт. Спектры записаны при давлении не выше 3×10^{-6} Па. Обзорные спектры были получены в диапазоне 1300–0 эВ (AlK_{α}) с шагом 0.5 эВ и выдержкой 0.4 с; энергия пропускания анализатора составляла 40 эВ. Спектры высокого разрешения получены с шагом 0.1 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ. Спектры получены с использованием стандартного программного обеспечения SpecsLab2. В качестве референтной использовали фотоэлектронную полосу C1s, отнесенную к графиту (284.5 эВ). Для анализа спектров применяли программный пакет CasaXPS. Модельное разложение спектров высокого разрешения с целью выделения индивидуальных состояний проводили с учетом таких характеристик фотоэлектронных подуровней, как энергия связи компонентов, соотношение площадей компонентов, спин-орбитальное расщепление.

Эксперименты по термопрограммируемой десорбции O_2 (ТПД O_2) проводили с помощью газового хемосорбционного анализатора USGA с детектором теплопроводности. Образцы катализаторов (~0.1 г) для изучения ТПД O_2 предварительной выдерживали при 400°C в 5%-ном потоке кислорода/гелия (20 мл/мин) в течение 1 ч. Затем образцы охлаждали до температуры окружающей среды, а поток переключали на чистый гелий (20 мл/мин). Измерения проводимости кислорода осуществляли с помощью датчика теплопроводности в диапазоне температур от комнатной до 800°C. Скорость нагрева составляла 7 град/мин.

Регистрацию ИКДО-спектров *in situ* проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра Spectrum Three FTIR spectrometer (Perkin Elmer, Waltham), сопряженном с высокотемпературной ячейкой PIKE Diffus IR. Спектры записывали в режиме накопления в течение 5 мин (194 сканирования/спектр) с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в инертной атмосфере. В качестве инертного газа использовали гелий. В ходе экспериментов по изучению процессов превращения $CO + O_2$ порошок катализатора (0.11996 мг) предварительно прокаливали до температуры 450°C, затем охлаждали до 200°C, после чего в систему со скоростью потока 0.6 л/ч подавали модельную газовую смесь (CO – 1.2 об. %; O_2 – 10 об. %; He – 11.8 об. %; N_2 – баланс) и проводили ступенчатый нагрев образца до 300°C с шагом 25°C с непрерывной регистрацией ИК-спектров. Обработку ИК-спектров осуществляли в программе OPUS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что выбранный метод синтеза катализатора может значительно влиять на его каталитическую активность. Поэтому образцы $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ были синтезированы различными методами. Преимуществом цитратного метода синтеза являются более низкая температура синтеза, высокая степень гомогенизации прекурсоров, а также отсутствие необходимости учета различной растворимости в кислотах и щелочах исходных реактивов. Этим методом был получен однофазный образец $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ (рис. 1а). Образец $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ состоял из крупных агрегатов плотно спекшихся между собой частиц с удельной поверхностью $1\text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 1б).

Синтез многокомпонентных соединений растворными методами может быть осложнен различной растворимостью исходных компонентов. Нами разработана методика синтеза розиаита $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ путем соосаждения с последующей гидротермальной (ГТ) обработкой и отжигом, что позволило уменьшить температуру и время выдержки по сравнению с соосаждением без ГТ-обработки, а также увеличить удельную площадь поверхности получаемых материалов. Так, для осадков, не прошедших ГТ-обработку, отжиг при 1050°C в течение 48 ч привел к синтезу розиаита $LaNi_{2/3}Sb_{5/3}O_6$ с небольшим количеством примеси, идентифицированной как $LaSb_3O_9$ (PDF-2 47–333) (рис. 2). При использовании ГТ-обработки после отжига был получен однофазный образец розиаита $LaNi_{2/3}Sb_{5/3}O_6$.

Анализ морфологии и текстурных характеристик розиаита $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, полученного с использованием различной по продолжительности ГТ-обработки, показал, что отжиг при температуре 1050°C после 4 ч обработки приводит к образованию крупных квазисферических частиц (150–200 нм). В свою очередь, отжиг прекурсоров после 24 ч ГТ-обработки приводит к появлению маленьких (50–100 нм) гексагональных пластинок с выраженными гранями (рис. 3). Таким образом, варьирование времени выдержки в ГТ-условиях при неизменной продолжительности отжига оказывает существенное влияние на удельную поверхность материала. При обработке в течение 4 ч удельная поверхность составила $5\text{ м}^2/\text{г}$, тогда как более продолжительная выдержка в течение 24 ч привела к увеличению удельной поверхности до $11\text{ м}^2/\text{г}$. Каталитические тесты показали, что, вопреки ожиданиям, образцы розиаита $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, полученные методом соосаждения с последующей ГТ-обработкой и отжигом, не продемонстрировали высокой каталитической активности, несмотря на более высокие значения удельной поверхности (рис. 4, табл. 1). Лучшие результаты показал обра-

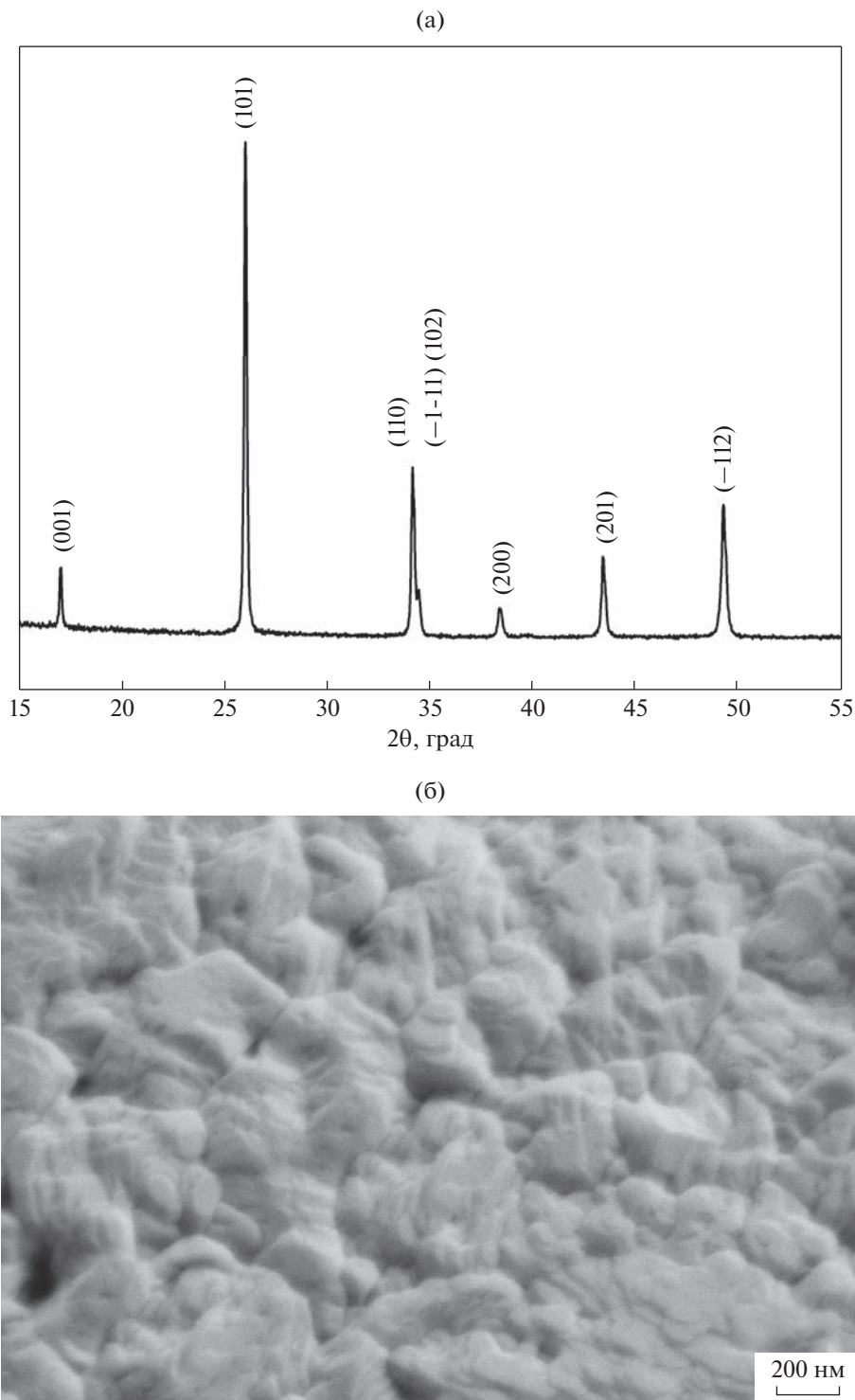


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и РЭМ-изображение (б) розиаита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного цитратным методом.

зец, синтезированный цитратным методом (рис. 5). Температура 90%-ной конверсии СО (T_{90}) в его присутствии в первом цикле составила 387°C и последовательно снижалась в каждом последующем цикле (табл. 1). В третьем цикле величина T_{90} составила 336°C без предварительной активации

образца. Таким образом, сравнение каталитической активности $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами, показало, что удельная поверхность является важным параметром, но не единственным фактором, влияющим на каталитическую активность катализатора.

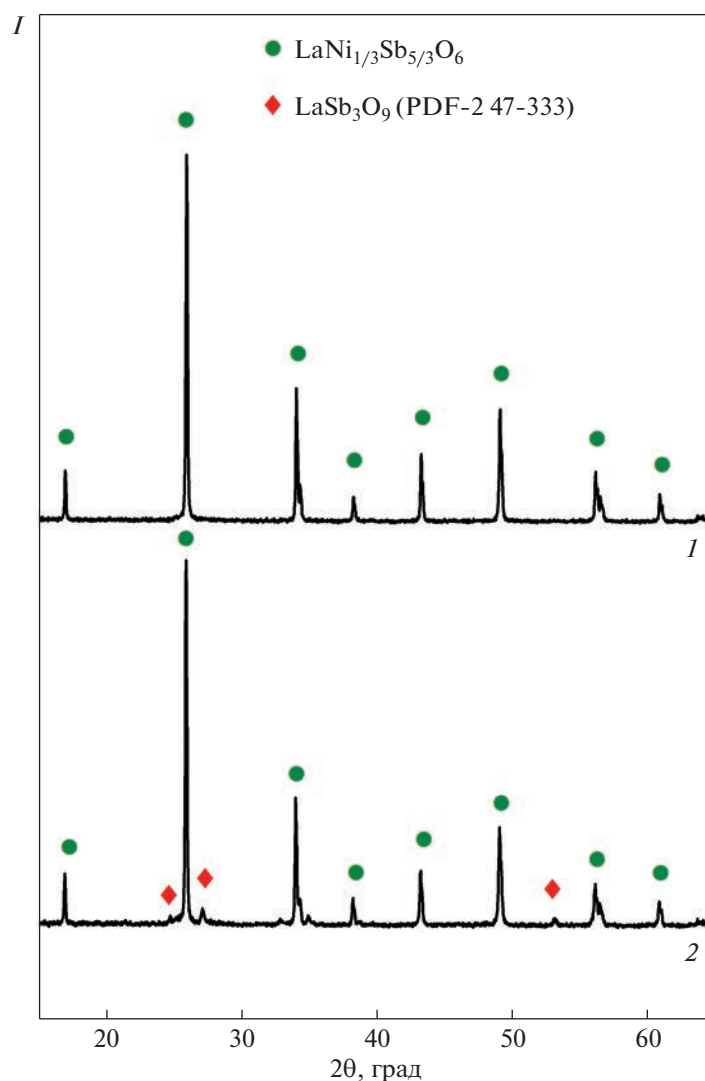


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, прошедших ГТ-обработку при 200°C в течение 4 ч (1) и необработанных (2), после отжига при 1050°C в течение 48 ч.

Поскольку $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированный цитратным методом, оказался более предпочтительным материалом для каталитического окисления CO, анализ поверхности был проведен именно для этого образца.

Изучение электронного профиля поверхности до и после катализа проводили методом РФЭС. Полосы, относящиеся к спин-орбитальному дублету $\text{Sb } 3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, лежат в области 544–526 эВ. На спектре РФЭС образца до катализа хорошо

Таблица 1. Каталитическая активность $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами

Метод синтеза	Цикл	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{90}, ^\circ\text{C}$
Цитратный	I	1	317	387
	II		306	374
	III		305	336
Соосаждение с последующей ГТ-обработкой (4 ч) и отжигом	I	5	340	527
	II		—	—
Соосаждение с последующей ГТ-обработкой (24 ч) и отжигом	I	11	505	—
	II		476	568

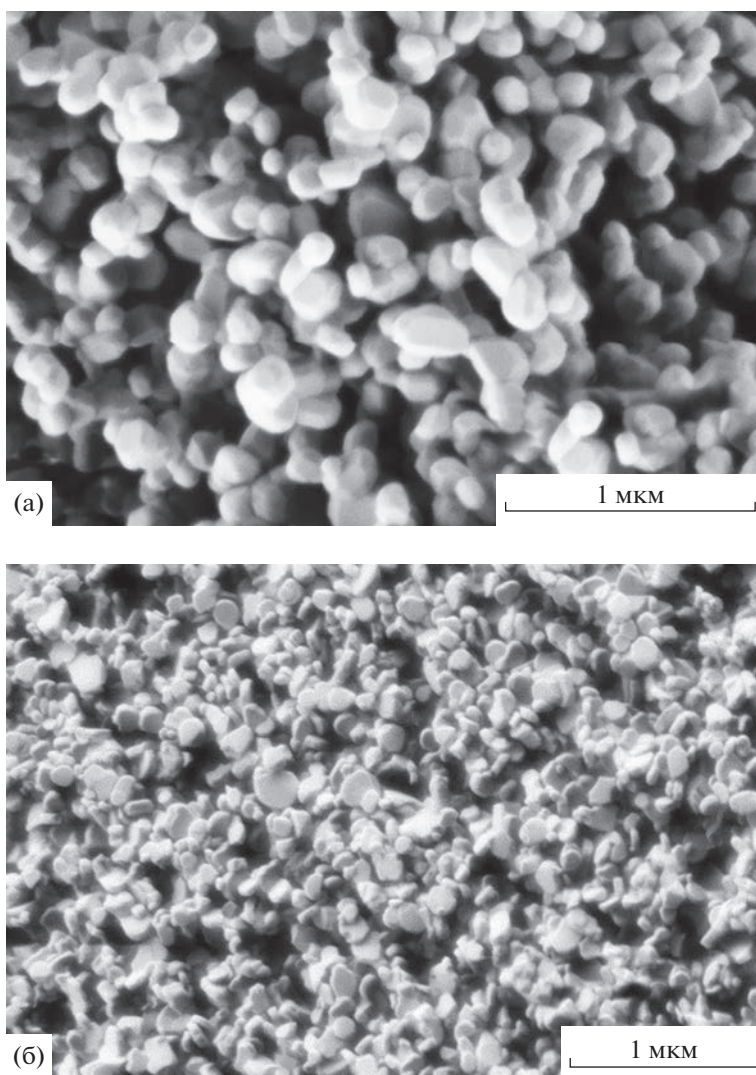


Рис. 3. Влияние продолжительности синтеза на морфологию $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, выдержанного в ГТ-условиях в течение 4 ч (а), 24 ч (б).

видны два максимума с энергиями связи 530.5 и 539.4 эВ (рис. 6а). Однако из-за перекрывания спектра $\text{Sb } 3d_{5/2}$ со спектром $\text{O } 1s$ для анализа может быть использован только $\text{Sb } 3d_{3/2}$ с максимумом около 539.4 эВ. Данная величина энергии связи близка к наблюдаемым ранее для уровня $\text{Sb } 3d_{3/2}$ в Sb_2O_3 (539.6 [15], 539.5 [16], 539.6 эВ [17]). Этот указывает на то, что на поверхности катализатора $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до катализа ионы сурьмы присутствуют преимущественно в виде Sb^{3+} . Спектр образца после катализа практически совпадает по форме, но смещен в сторону больших энергий связи на 0.2 эВ. Это свидетельствует об увеличении концентрации Sb^{5+} после катализа, поскольку известно, что энергии связи для иона Sb^{5+} соответствуют, по разным данным, 540.6 [15], 540.4 [16], 540.6 эВ [17]. При этом основным состоянием

по-прежнему является Sb^{3+} . На увеличение доли Sb^{5+} после катализа также указывает энергетический интервал, равный ~0.4 эВ, между Sb MNN оже-спектрами, приведенными на рис. 6б.

Анализ спектров РФЭС в области $\text{Ni } 2p_{3/2}$ существенно затруднен, поскольку все линии спектра для возможных состояний Ni^0 , Ni^{2+} и Ni^{3+} перекрываются интенсивными полосами $\text{La } 2d_{3/2}$. Ввиду небольшой концентрации Ni оказалось невозможным идентифицировать химическое состояние атомов Ni и в области спектра, занимаемой пиком $\text{Ni } 2p_{1/2}$ и сателлитами.

Энергия связи $\text{La } 3d_{5/2}$ для $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа имеет значение 834.6 эВ, что соответствует известным данным для иона La^{3+} [18]. Фотоэлектронные спектры $\text{Cl } 1s$, представленные на рис. 7, практически неразличимы. Это

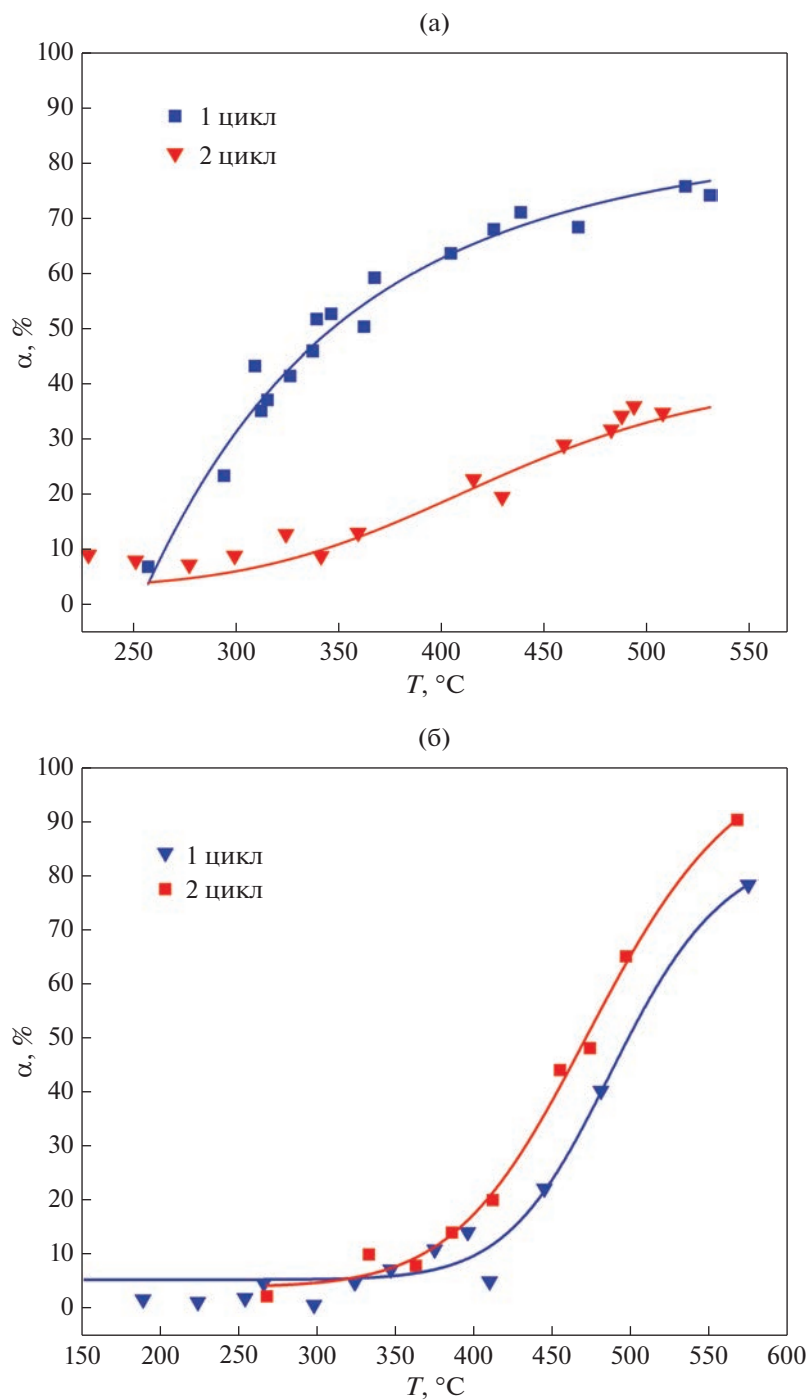


Рис. 4. Влияние продолжительности ГТ-обработки на температурную зависимость конверсии СО в присутствии $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$: ГТ-обработка 4 ч (а), 24 ч (б).

свидетельствует о том, что химическое состояние примесного углерода не изменяется в процессе катализа.

Полученные данные показывают, что основным состоянием сурьмы на поверхности катализатора $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ является Sb^{3+} . Несмотря на

отсутствие возможности идентифицировать степень окисления никеля по указанным выше причинам, можно предположить, что в процессе катализа на поверхности происходят окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$. В то же время ион лантана не является актив-

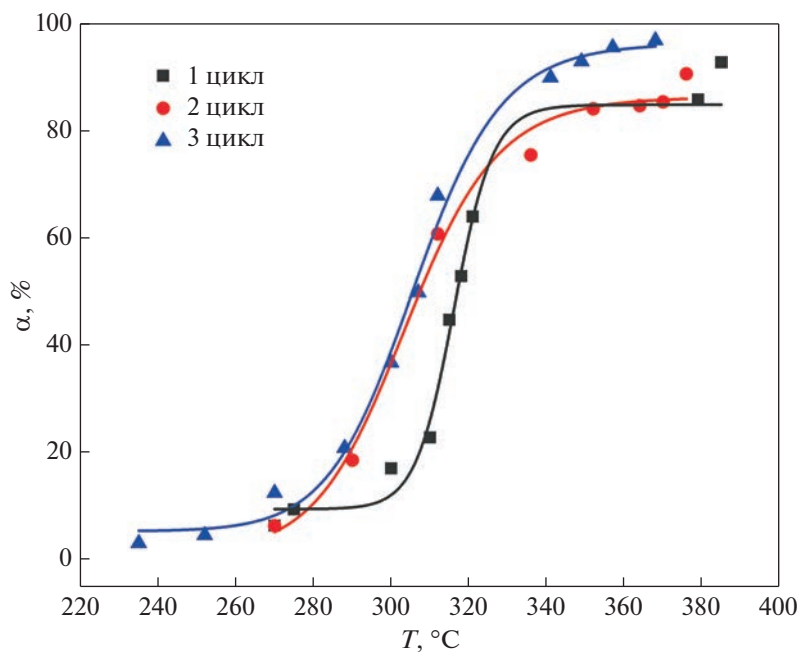


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии CO в присутствии $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного цитратным методом.

ным участником каталитических процессов. Химическое состояние примесного углерода также не изменяется.

Несмотря на то, что $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ был получен цитратным методом, анализ его поверхности до катализа методом ИК-спектроскопии показал отсутствие ее загрязнения в процессе синтеза (рис. 8). Были зафиксированы только следовые количества продуктов разложения органических прекурсоров, к которым можно отнести полосы при 1050 и 2940 см^{-1} [19]. Следует отметить уменьшение интенсивности этих полос после катализа, что говорит об очищении поверхности образца в процессе окисления CO.

ИК-спектры после каталитического окисления практически идентичны спектрам до катализа (рис. 8). Различия наблюдаются только в области 1200–1800 см^{-1} . В спектре на уровне шума наблюдаются колебания различных групп атомов промежуточных продуктов реакции, присутствующих на поверхности в незначительном количестве. Так, полосы при 1640 и 1380 см^{-1} характерны для адсорбированных монодентатных карбонатных структур, образующихся при хемосорбировании двуокиси углерода [19]. Полосы при 1740 и 1230 см^{-1} следует отнести к колебаниям карбонильных групп (C=O) и COO соответственно в составе структуры, напоминающей органический карбонат [19]. Пренебрежимо малая интенсивность этих полос говорит об отсутствии науглероживания поверхности катализатора и потребности в его регенерации.

Для полного понимания механизма каталитических реакций на поверхности исследуемых образцов необходимо определить последовательность элементарных стадий, через которые проходит каталитическая реакция. Нами выполнены исследования процессов, происходящих на поверхности розианта $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в ходе каталитической реакции окисления CO, методом ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*. Состав модельной газовой смеси (CO – 1.2%, O_2 – 10–11.8%, N_2 – 77%) был подобран в соответствии с газовой смесью, использованной в каталитических испытаниях.

Как видно на рис. 9, можно выделить две области спектра, в которых наблюдаются заметные изменения в процессе каталитического окисления CO: 2400–1900 и 1500–800 см^{-1} . ИК-спектры $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, зарегистрированные при подаче модельной смеси при 200 °C, содержат только две полосы при 2114 (МСО II) и 2180 см^{-1} (МСО I). С большой вероятностью эти полосы можно отнести к колебаниям газообразного CO [19]. В температурном диапазоне 200–300 °C других полос в этой области спектра не зафиксировано. Таким образом, при 200 °C на поверхности розианта $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ сорбции CO из газовой фазы не происходит. При этом с ростом температуры наблюдается уширение полос при 2114 и 2180 см^{-1} , что является закономерным, так как при росте температуры заселенность возбужденных вращательных уровней растет, при этом форма пиков не меняется. При увеличении температуры до 325 °C в ИК-спектрах $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ наблюдается появление новой по-

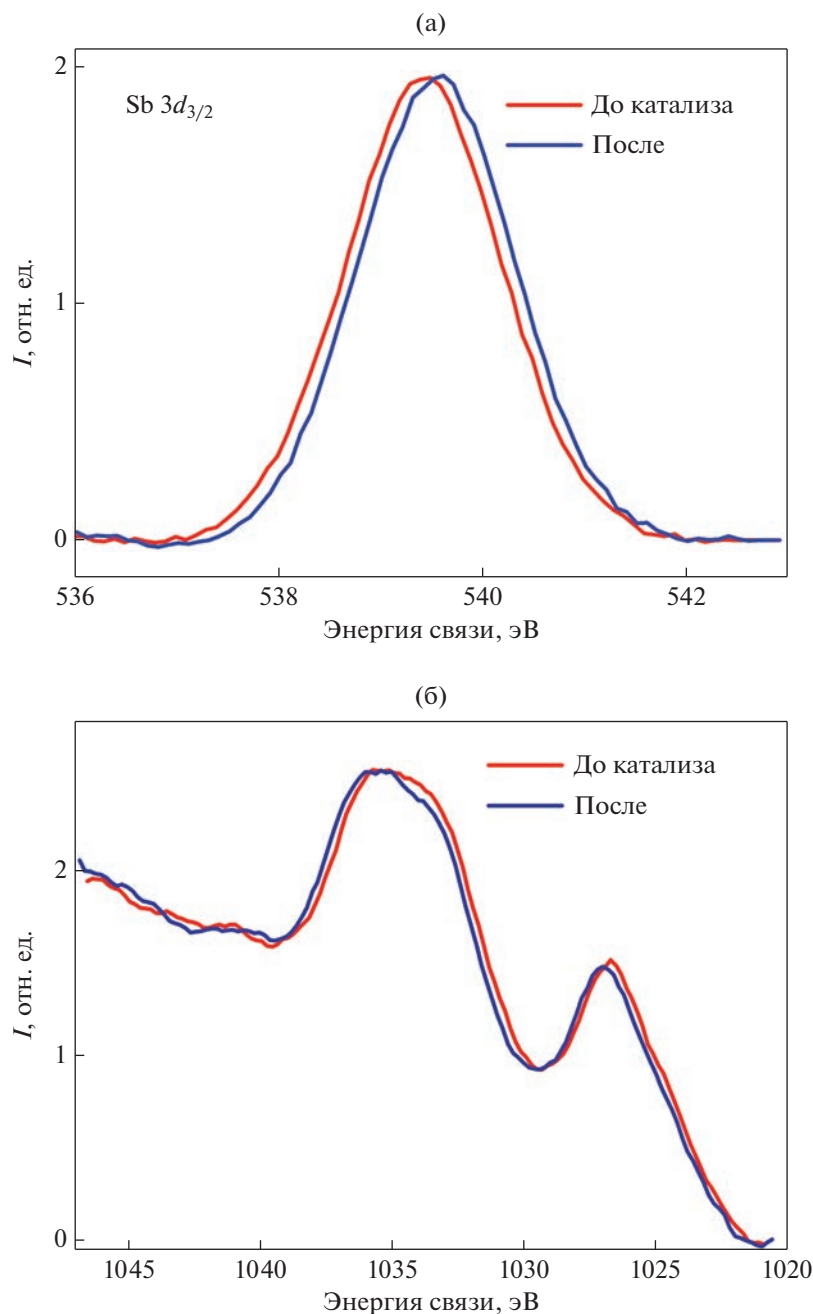


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры $\text{Sb } 3d_{3/2}$ (а) и Sb MNN оже-спектры (б) $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа.

лосы при 2296 см^{-1} , которую можно отнести к сорбированному CO_2 . Также наблюдаются колебания в диапазоне $2340\text{--}2390 \text{ см}^{-1}$, которые с большой вероятностью относятся к колебаниям газообразного CO_2 .

В области $1500\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ с ростом температуры появляются полосы, соответствующие колебаниям различных групп атомов карбонатных структур на поверхности катализатора [19]. При увеличении температуры до 325°C и выше растет кон-

версия CO в CO_2 и количество карбоната на поверхности катализатора. Это соответствует увеличению интенсивности полос в области $1500\text{--}800 \text{ см}^{-1}$. Последующее охлаждение розиита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в атмосфере CO приводит к замедлению каталитической реакции, и при 200°C карбонаты на поверхности уже не регистрируются. Спектр в области $1500\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ полностью совпадает со спектром, зарегистрированным при 200°C в токе азота. Таким образом, на поверхности розиита после цикла катализа ничего не сор-

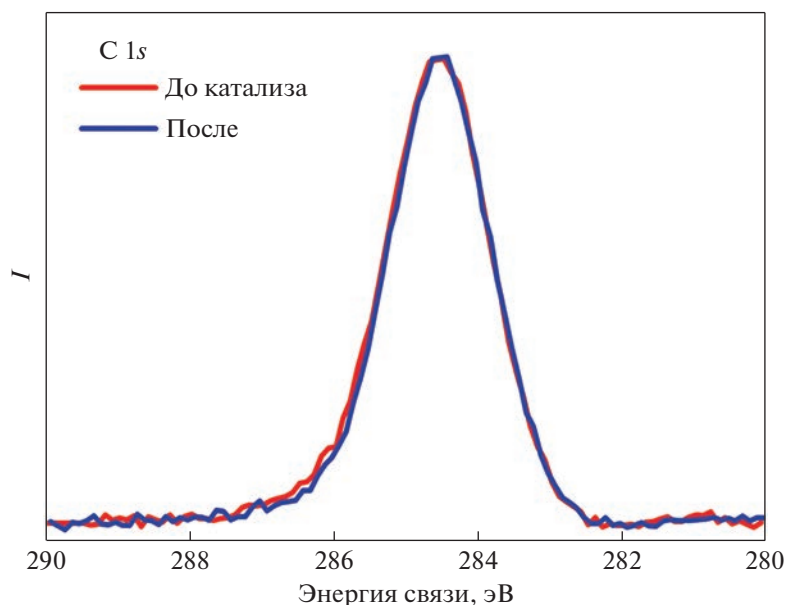


Рис. 7. Фотоэлектронные спектры C1s образца $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа.

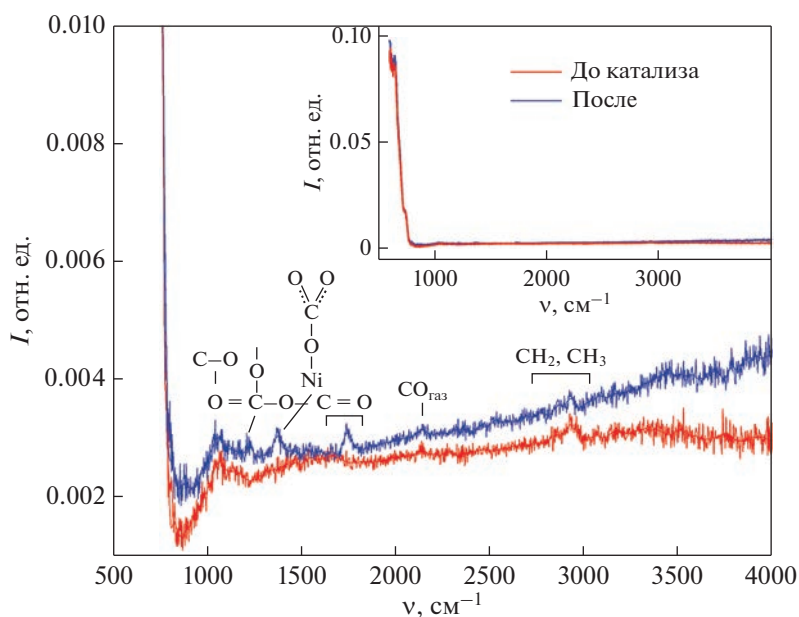


Рис. 8. ИК-спектры $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после каталитических испытаний в реакции окисления СО.

бируется, и можно сделать вывод о том, что катализатор полностью сохраняет свою структуру.

Активность $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ на II и III циклах катализа существенно превышала его показатели на I цикле испытаний. Поэтому анализ активных форм кислорода на поверхности имеет смысл проводить только после катализа. ТПД- O_2 профиль $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ после катализа содержит две полосы (рис. 10). Низкотемпературная узкая полоса с максимумом при 56°C соответствует де-

сорбции O_2 , а широкая полоса с максимумом при 623°C — решеточному кислороду [20]. Низкий сигнал в области $150\text{--}500^\circ\text{C}$ указывает на то, что концентрация таких активных форм кислорода, как O_2^- , O^- и O^{2-} , на поверхности $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ минимальна. Вероятно, это связано с высокой концентрацией кислородных вакансий на поверхности. В этой ситуации большое значение для протекания каталитической реакции имеет

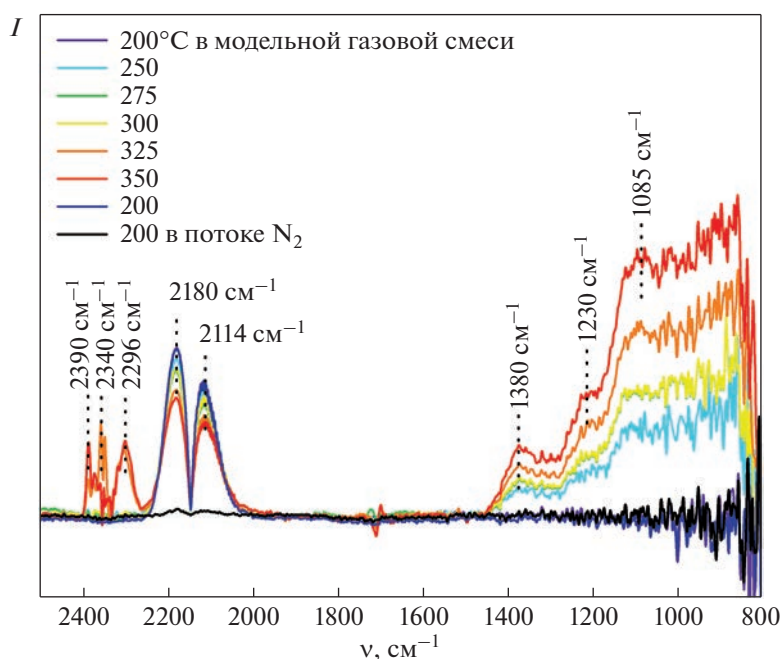


Рис. 9. ИК-спектры диффузного отражения *in situ* для $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в потоке модельной газовой смеси (CO – 1.2%, O_2 – 10%, He – 11.8%, N_2 – 78%).

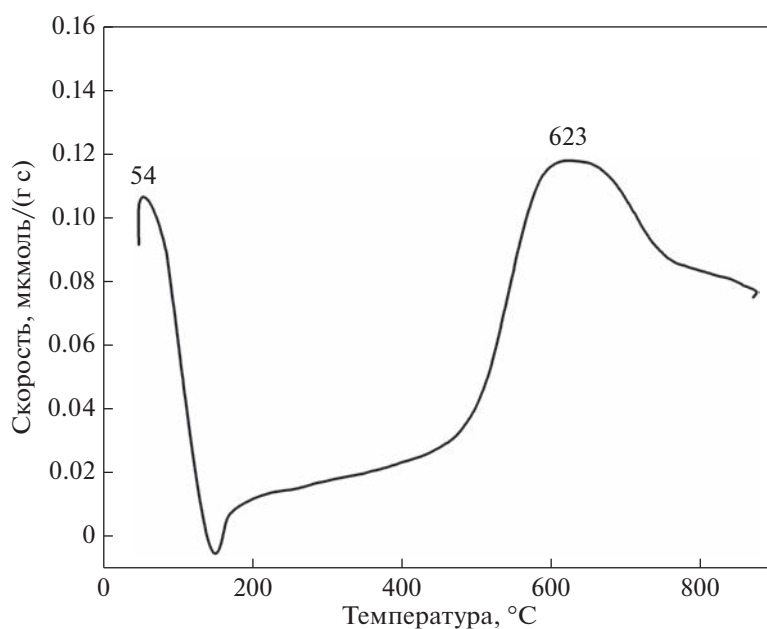


Рис. 10. ТПД- O_2 профиль образца $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ после катализа.

высокая подвижность решеточного кислорода из приповерхностной области.

Таким образом, на основании проведенных исследований сделан вывод, что на поверхности катализатора $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в процессе реакции происходят окислительно-восстановительные процессы с участием катионов $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$. При этом

основным состоянием сурьмы на поверхности является Sb^{3+} . Показано отсутствие на поверхности активных форм кислорода (O_2^- , O^- и O^{2-}), что свидетельствует об участии в процессе каталитического окисления CO решеточного кислорода из приповерхностной области катализатора. Совокупность полученных фактов дает основание предположить, что окисление CO на поверхности

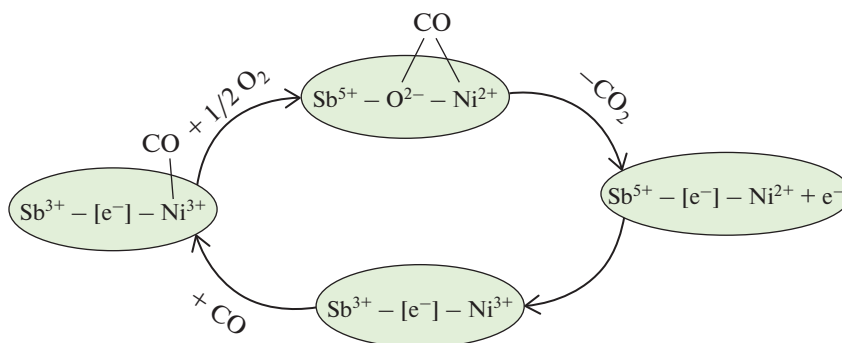
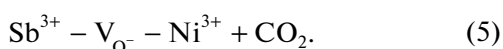
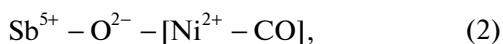
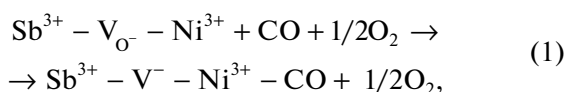


Рис. 11. Схема механизма окисления СО в присутствии $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

синтезированных катализаторов протекает по механизму Марса–ван Кревелена.

Согласно структурным данным [14], ионы никеля и сурьмы статистически распределены по центрам соединенных ребрами октаэдров $(\text{Ni}, \text{Sb})\text{O}_6$. Находясь в соседних октаэдрах, они формируют фрагменты $-\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Sb}^{5+}-$, которые могут служить активными каталитическими центрами. Учитывая данные ИК-спектров, согласно которым после катализа на поверхности $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ фиксировались следовые количества промежуточных продуктов окисления СО, а именно адсорбированных карбонатных структур, а также опираясь на известные данные [7] о редокс-процессах $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ при окислении СО на Ni-содержащих катализаторах, можно предположить, что процесс окисления СО на поверхности $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ соответствует следующей последовательности превращений:



Графически данный процесс представлен на рис. 11.

Следует отметить, что отсутствие заметных изменений в ИК-спектрах и $\text{Cl}s$ -спектрах РФЭС до и после катализа говорит о “чистоте” поверхности катализатора, что вместе с наблюдаемым увеличением активности катализатора после нескольких циклов использования может служить залогом его стабильной работы в течение длительного времени.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 23-23-00113. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН, Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН и ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seiyama T. // Catal. Rev. 1992. V. 34. P. 281. <https://doi.org/10.1080/01614949208016313>
2. Eyssler A., Mandaliev P., Winkler A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 4584. <https://doi.org/10.1021/jp911052s>
3. Tao F.F., Shan J., Nguyen L. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 7798. <https://doi.org/10.1038/ncomms8798>
4. Chang H., Bjørgum E., Mihai O., et al. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 3707. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05154>
5. Zhang X., House S.D., Tang Y. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 6467. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00234>
6. Wang D., Xu R., Wang X., Li Y. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 979. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/023>
7. Royer S., Duprez D. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 24. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
8. Zhu J., Gao Q. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 124. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.003>
9. Mahammadunnisa Sk., Manoj Kumar Reddy P., Lingaiah N., Subrahmanyam Ch. // Catal. Sci. Technol. 2013.

- V. 3. P. 730.
<https://doi.org/10.1039/C2CY20641B>
10. *Chen J., Zou X., Rui Z., Ji H.* // *Energy Technol.* 2020. V. 8. P. 1900641.
<https://doi.org/10.1002/ente.201900641>
11. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Yu. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 777. P. 655.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008>
12. *Liberman E.Yu., Ellert O.G., Naumkin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 592.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040117>
13. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Yu. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 2127.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601349>
14. *Ellert O.G., Egorysheva A.V., Golodukhina S.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. P. 2397.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3359-0>
15. *Birchall T., Connor J.A., Hillier L.H.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975. V. 20. P. 2003.
<https://doi.org/10.1039/dt9750002003>
16. *Carlson T.A.* Auger electron spectroscopy // *Photoelectron Auger Spectroscopy*. Boston: Springer US, 1975. P. 279.
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0118-0_6
17. *Garbassi F.* // *Surf. Interface Anal.* 1980. V. 2. P. 165.
<https://doi.org/10.1002/sia.740020502>
18. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Utkin I.O., Ryzhkov M.V.* // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 2004. V. 137–140. P. 601.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.014>
19. *Little L.H.* *Infrared Spectra of Adsorbed Species*. London: Academic Press, 1966. 428 p.
20. *Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M., Seiyama T.* // *Surf. Sci.* 1979. V. 86. P. 335.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90411-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90411-4)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ КАЛИЯ

© 2023 г. Н. И. Стеблевская^а, *, А. М. Зиятдинов^а, М. В. Белобелецкая^а, Н. С. Саенко^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 26.07.2023 г.

Принята к публикации 27.07.2023 г.

Экстракционно-пиролитическим методом получены при низкой температуре допированные ионом калия манганиты $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, где $x = 0.0, 0.1, 0.15$. Соединения изучены методами рентгенофазового анализа, электронного парамагнитного и ферромагнитного резонанса. Рассчитаны параметры элементарной ячейки образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$. По данным магнитной резонансной спектроскопии, в $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ имеет место фазовое расслоение на парамагнитную и ферромагнитную фазы. Доля последней увеличивается при понижении температуры. Температура перехода из парамагнитной в ферромагнитную фазу (температура Кюри, T_C) $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ составляет $-17.4, -13.7$ и -4.8°C при $x = 0.0, 0.1, 0.15$ соответственно. Высказано мнение, что причиной симбатного изменения T_C и концентрации иона калия в $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ является изменение содержания в манганитах ферромагнитных пар $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$.

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, манганиты лантана, допирование калием, ферромагнетизм, магнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0044457X23601013, EDN: URYJWW

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сложным оксидам с перовскитной структурой обусловлен сочетанием химической устойчивости и стабильности материалов на их основе с интересными в практическом отношении электрическими, диэлектрическими, сегнетоэлектрическими, магнитными и другими свойствами. Открытие колоссального магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта у перовскитных оксидов марганца $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln – редкоземельные элементы, А – щелочные или щелочноземельные металлы) привело к значительному увеличению числа работ по синтезу и исследованию свойств этих соединений [1–21]. Электронные и магнитные свойства манганитов весьма разнообразны и чувствительны к химическому составу и степени допирования соединений. Например, в зависимости от концентрации легирующего элемента в них возможны переходы между различными магнитоупорядоченными состояниями [1, 16]. Помимо этого, в результате допирования с равновалентным замещением при некоторых значениях x в манганитах формируется упорядоченная структура $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, тесно связанная с наличием избыточного кислорода [6, 10]. Причиной многих явлений в манганитах является сильное взаимодействие электронной, спино-

вой и атомной подсистем, что позволяет, воздействуя на одну из этих подсистем, изменять состояние другой. Например, воздействуя на магнитное состояние манганита, можно инициировать в нем ферроэлектричество [1, 2, 4–6, 12].

Несмотря на интенсивное изучение манганитов лантаноидов, ряд аспектов их строения и свойств остаются невыясненными. Ситуация усложняется тем, что многие их физические свойства существенно зависят от использованного метода и условий синтеза. Так, в обзоре [21] показано, что методы и режимы синтеза оказывают решающее влияние на размер, морфологию и степень агломерации образующихся мультиферроиков, что, в свою очередь, определяет их функциональные характеристики. Сочетание разнообразных факторов, влияющих на свойства допированных манганитов лантаноидов, делает актуальным исследование по выявлению корреляций между составом, степенями порядка в кристаллических структурах, соотношением валентных состояний марганца и физическими свойствами.

Допированные манганиты лантана получают методом твердофазного синтеза [3–5], а в последнее время – золь-гель методом [1, 2, 15]. В общем случае при твердофазном синтезе тщательно измельченную и перемешанную смесь соответствую-

ющих оксидов лантана и допирующего элемента, взятых в стехиометрическом соотношении, спекают на воздухе при температуре 1100–1200°C в течение 15–20 ч с последующим постепенным охлаждением. Для улучшения гомогенности продуктов отжиг проводят в несколько этапов с промежуточным измельчением после каждой стадии. При получении манганитов золь-гель методом к водным растворам солей (как правило, нитратов) лантана и допирующего элемента добавляют органические кислоты (например, лимонную или винную), а в качестве поверхностно-активного вещества — этиленгликоль. Раствор перемешивают в течение 1–2 ч с последующим нагреванием для удаления растворителя. Полученный гель прокаливают при 200°C до получения порошка, который дополнительно измельчают и далее прокаливают при температуре 700–1000°C. Для получения ряда функциональных материалов предложен экстракционно-пиролитический (ЭП) метод, позволяющий получать конечные продукты при сравнительно низких температурах и времени отжига прекурсоров [22, 23]. ЭП-метод позволяет с большой точностью вводить в состав базовых соединений легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. С учетом сведений о варьировании физико-химических свойств мультиферроиков в зависимости от способа их получения востребованными остаются разработка и модификация конкретных экономичных методик допированных манганитов лантана и исследование их физико-химических характеристик.

В данной работе представлены результаты синтеза экстракционно-пиролитическим методом образцов допированного ионами калия манганита лантана LaMnO_3 и изучения их магнитных характеристик методами электронного парамагнитного и ферромагнитного резонанса (ЭМР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов манганитов лантана LaMnO_3 , в том числе допированных ионами K^+ , предварительно получали насыщенные экстракты лантана и марганца. Ранее при синтезе LaMnO_3 ЭП-методом насыщенные экстракты лантана получали экстракцией лантана из водных нитратных растворов смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1.10-фенантролина в бензоле [23, 24]. В настоящей работе использовали экстракцию из водных ацетатных растворов, содержащих 7.9×10^{-3} моль/л La^{3+} , бензольным раствором 0.9 моль/л дибензоилметана. Так, два реагента — ацетилацетон и 1.10-фенантролин — заменены на один дибензоилметан, который к тому же является более доступным, чем, в

частности, 1.10-фенантролин. Необходимое для получения насыщенных лантаном органических фаз pH водной фазы доводили до 6.0–7.0 добавлением водного раствора аммиака и контролировали при помощи pH-метра Radelkis OP-211/1. Насыщенные органические фазы марганца получали экстракцией из водных хлоридных растворов, содержащих 1.8×10^{-3} моль/л марганца, бензольным раствором 0.08 моль/л триоктиламина. Состав водных фаз контролировали атомно-абсорбционным и рентгенорадиометрическими методами. Насыщенные экстракты марганца (1.1×10^{-3} моль/л Mn^{2+}) и лантана (7.1×10^{-3} моль/л La^{3+}) смешивали в таких объемах, чтобы молярное соотношение $\text{Mn}^{2+} : \text{La}^{3+}$ в смешанном экстракте составляло 1 : 1. К полученному раствору прибавляли свежеприготовленный раствор олеата калия в бензоле в необходимых соотношениях до образования гомогенного раствора, который упаривали при 60–80°C, и подвергали прекурсор пиролизу при температуре 700°C в муфельной печи в течение 1 ч. Рентгенограммы образцов пиролиза экстрактов регистрировали на дифрактометре ДРОН-2.0 в CuK_α -излучении. Параметры элементарных ячеек синтезированных манганитов лантана определяли с использованием параметров соединения $\text{La}_{0.95}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_3$ (PDF, № 01-088-0125). Спектры ЭМР образцов записывали на приборе JES-X330 (Jeol, Япония) в X-диапазоне частот. Мощность микроволнового поля при записи спектров составляла 1 мВт, магнитное поле (B) разворачивали в диапазоне 0–1000 мТл и модулировали с частотой 100 кГц. Температурно-зависимые измерения проводили в непрерывном потоке газообразного азота с помощью стандартного блока переменной температуры ES-13060 DVT5 (Jeol, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковые образцы полученных экстракционно-пиролитическим методом манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0; 0.1; 0.15$), согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), являются однофазными, кристаллизующимися в структуре ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр. $R\bar{3}c$: $H(167)$, $a = 5.491 \text{ \AA}$; $b = 5.491 \text{ \AA}$; $c = 13.308 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 6$). При добавлении в состав манганита лантана LaMnO_3 ионов K^+ и увеличении его содержания параметры элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ изменяются (табл. 1). Как уже отмечалось выше, ранее нами были синтезированы тем же ЭП-методом подобные манганиты с использованием в качестве прекурсоров экстрактов с ацетилацетоном и 1.10-фенантролином [23]. Следует отметить, что замена в данной работе ранее используемых в [23] реагентов ацетилацетона и 1.10-фенантролина на дибензоилметан не повлияла на характер изменения пара-

метров элементарной ячейки соединений $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, полученных во время отжига прекурсоров при температуре 700°C в течение 1 ч. Параметры элементарной ячейки полученных образцов манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ одного и того же состава идентичны параметрам манганитов, полученных нами в работе [23] и рассчитанных по методу Ритвельда. Другое изменение параметров элементарной ячейки наблюдается у допированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, полученных в работе [25] при температуре обжига прекурсоров 1000°C в течение 30 ч. Известно также [4, 26], что повышение температуры или увеличение времени отжига прекурсоров влияет на изменение кислородной нестехиометрии.

В исходном стехиометрическом соединении LaMnO_3 , используемом для допирования ионами калия, в вершинах кубической ячейки находятся ионы Mn^{3+} , а в центре — ион La^{3+} [27]. Каждый ион Mn^{3+} в окружении атомов кислорода образует локальный октаэдр MnO_6 . Нейтронографические исследования показали [10], что магнитная структура LaMnO_3 представлена антиферромагнитной решеткой, состоящей из ферромагнитных слоев ионов марганца, а чередующиеся плоскости имеют противоположные ориентации спинов. Объемное стехиометрическое соединение LaMnO_3 характеризуется коллинеарным антиферромагнитным состоянием с температурой Нееля $T_N \sim 140$ К [8]. Обнаруженное в работе [23] при изучении температурной зависимости намагниченности образца манганита LaMnO_3 смещение петли гистерезиса при температуре 3 К в сторону отрицательных полей указывает на наличие обменного взаимодействия типа ферро/антиферромагнетик. Кроме того, образец манганита LaMnO_3 характеризуется определенной коэрцитивной силой уже при температуре 300 К, что свидетельствует о наличии слабых ферромагнитных свойств [23].

Замещение одно- или двухвалентными металлами в “лантановой” или “марганцевой” подрешетках приводит к нивелированию эффекта Яна–Теллера, и манганит становится ферромагнитным [1, 2, 4, 28, 29]. Наблюдаемые при этом магнитные характеристики объясняют изменением параметров кристаллической решетки, появлением межзольных дефектов, а также ферромагнитных пар $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ [4, 9, 10, 26].

На рис. 2 представлены спектры ЭМР (первые производные поглощения энергии микроволнового поля по магнитному полю) исходного LaMnO_3 и его допированных калием образцов при разных температурах. Во всех образцах при высоких температурах формалинии близка к лоренцевой. При понижении температуры формы рассматриваемых линий трансформируются, причем таким образом, что их аппроксимации линией лоренцевой

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

x	A	c	α	β	γ	$wRp, \%$
	Å		град			
0	5.491(2)	13.308(3)	90	90	120	5.62
0.1	5.489(2)	13.332(3)	90	90	120	4.53
0.15	5.488(2)	13.358(3)	90	90	120	3.81

формы становятся все менее приемлемыми. При понижении температуры интегральная интенсивность резонанса (рис. 3а) и эффективное значение его g -фактора, определенное по значению магнитного поля в точке пересечения контура резонанса с нулевой линией (рис. 3б), плавно увеличиваются. Увеличение при понижении температуры межпиковой ширины (ΔB) линии становится заметно ниже $\sim 25^\circ\text{C}$ (рис. 3в). При низких температурах имеет место малое, но надежно фиксируемое поглощение микроволновой мощности при нулевом значении магнитного поля (рис. 2), что является характерным признаком спектров ЭМР ферромагнитных материалов и объясняется наличием у них остаточной намагниченности [30, 31]. При повышении температуры все вышеописанные изменения линий повторяются в обратной последовательности, но с температурным гистерезисом $\sim 2^\circ\text{C}$.

Квазилоренцевые формы резонансных линий манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ при высоких температурах свидетельствуют в пользу их наблюдения преимущественно в парамагнитной области. С другой стороны, наблюдение при понижении температуры уширения линий в 6–11 раз (рис. 3в), увеличение при этом эффективных значений g -факторов резонансов (рис. 3б) и трансформация форм линий к виду (рис. 2), характерному для формы линии ферромагнитного резонанса [30], а также наличие при низких температурах поглощения микроволновой мощности при нулевом значении внешнего магнитного поля (рис. 2), рассматриваемые вместе, указывают на присутствие в образцах кластеров ферромагнитной фазы, доля которых при понижении температуры увеличивается. Температуры переходов соединений $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ в ферромагнитную фазу (температуры Кюри, T_C), определенные одним из общепринятых методов по температуре, при которой продолжение прямолинейного участка температурной зависимости обратной интегральной интенсивности резонанса $1/I$ пересекает ось абсцисс (рис. 4), равны -17.4 , -13.7 и -4.8°C для $x = 0.0, 0.1, 0.15$ соответственно. Отметим, что в некоторых работах T_C определяют по температуре, ниже которой ширина резонансной линии начинает расти [32]. Однако точность определения T_C таким способом в не-

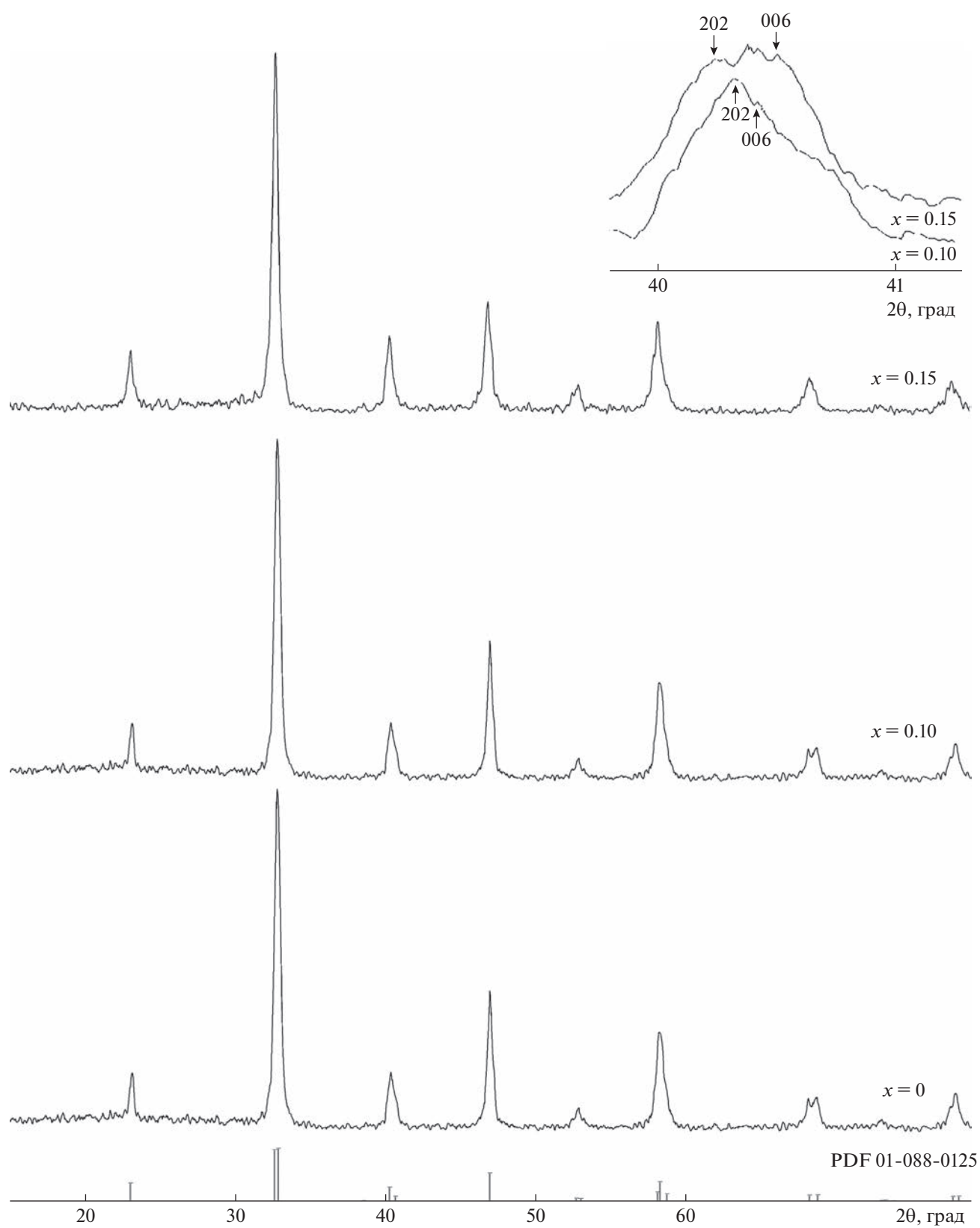


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.1, 0.15$), полученных ЭП-методом.

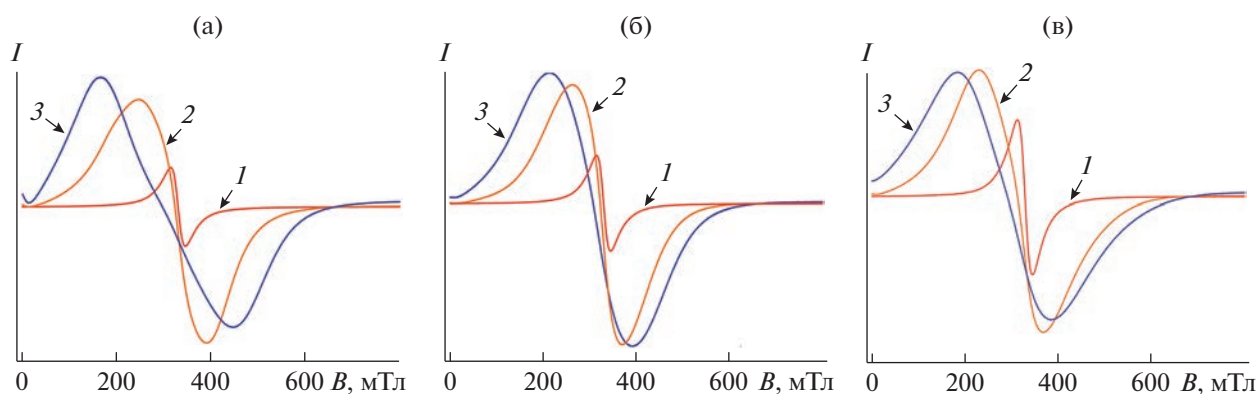


Рис. 2. Спектры ЭМР LaMnO_3 (а), $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ (б) и $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ (в) при разных температурах. Спектры 1, 2 и 3 записаны при $+20$, -80 и -160°C соответственно.

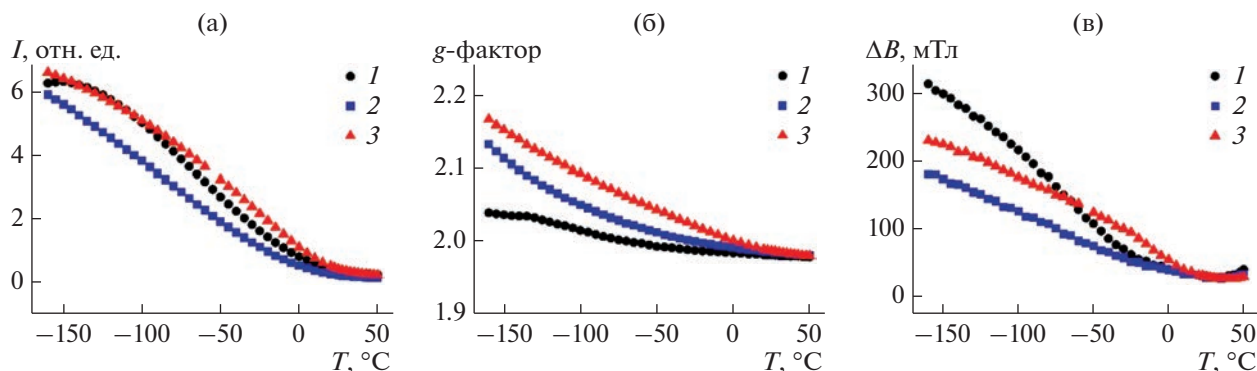


Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности (а), эффективного значения g -фактора (б) и ширины (в) линии ЭМР соединения $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ от температуры. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют $x = 0.0, 0.1$ и 0.15 .

сколько раз хуже точности процедуры, использованной нами выше для этой цели.

Следует отметить, что приводимые в литературе температуры фазовых переходов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ из парамагнитной в ферромагнитную фазу заметно зависят от методов синтеза и исследований, а также от выбранной процедуры определения температуры перехода. Например, в $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, полученном пирофорным методом (pyrophoric method), значение T_C , определенное на основании данных магнитокалорических исследований по минимуму производной магнитной восприимчивости χ по температуре ($\delta\chi/\delta T$), оказалось равным $+14^\circ\text{C}$ [30]. Для этого же соединения, но полученного методом мгновенного сжигания (by flash combustion method), значение T_C , определенное из температурной зависимости ширины линии ЭМР, равно $2 \pm 5^\circ\text{C}$ [31]. В литературе также отмечено [31], что значение T_C , определенное методом ЭМР, систематически выше его значения, определенного с помощью магнитометрии.

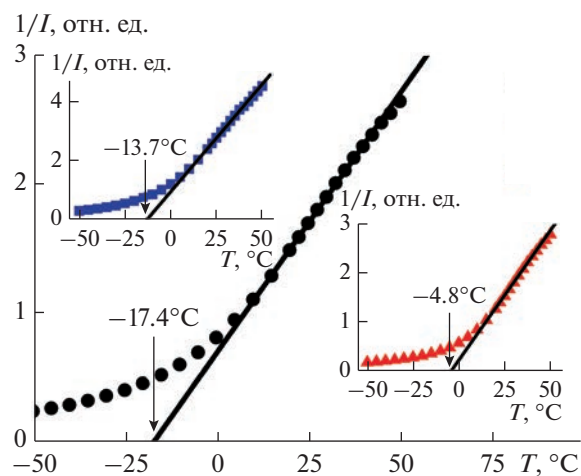


Рис. 4. Зависимость обратной интенсивности ($1/I$) линии ЭМР $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ от температуры. Основной график, графики в верхней и нижней врезках соответствуют $x = 0.0, 0.1, 0.15$. Стрелки указывают температуру фазового перехода в ферромагнитную фазу (T_C).

Важной особенностью допированных манганитов является возможность индуцирования в них ферромагнетизма за счет катионных замещений в различных позициях исходного соединения. Дефекты решетки и примесные ионы способствуют превращению некоторого числа ионов Mn^{3+} с электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^1$ ($S = 2$) в ионы Mn^{4+} с электронной конфигурацией t_{2g}^3 ($S = 3/2$), связанных друг с другом через анион кислорода O^{2-} двойным ферромагнитным обменным взаимодействием [9, 10]. Указанные пары ниже некоторой температуры T_G (температуры Гриффитса [11, 12]) объединяются в проводящие наноразмерные ферромагнитные кластеры (ферроны). Ниже T_G (в фазе Гриффитса) вещество представляет собой антиферромагнетик, содержащий ферроны [11–14]. При $T_C < T_G$ последние объединяются в бесконечную проводящую ферромагнитную перколяционную структуру, содержащую непроводящие антиферромагнитные области [11, 12].

В рамках вышеизложенных представлений о природе магнитных состояний допированных ионом калия манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.1, 0.15$) изменение параметров и формы резонансной линии при стремлении к T_C со стороны больших значений температуры можно объяснить увеличением при этом доли вклада в резонанс ферронов в фазе Гриффитса.

Само появление ферронов в допированных калием образцах LnMnO_3 обусловлено дисбалансом заряда, возникающим при замещении трехвалентного иона La^{3+} одновалентным ионом K^+ . Зарядовая компенсация при этом достигается за счет превращения некоторой части ионов Mn^{3+} в ионы Mn^{4+} [9, 10]. Очевидно, что при большем уровне легирования образца в нем будет больше ионов Mn^{4+} , а значит, будет больше и ферромагнитных пар $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, служащих материалом для формирования ферромагнитных кластеров в фазе Гриффитса. Именно этой тенденцией можно объяснить увеличение T_C при повышении концентрации калия в $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$.

Ранее в работе [23] был изучен характер полевых и температурных зависимостей намагниченности исходного манганита LaMnO_3 и его допированных соединений $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.15, 0.185$), полученных методом ЭП. В частности, было выявлено, что температурные зависимости намагниченности LaMnO_3 , охлажденного в нулевом и в ненулевом поле, имеют вид, характерный для материалов, проявляющих суперпарамагнитные свойства. При повышении концентрации калия коэрцитивная сила и намагниченность насыщения образца увеличиваются. Согласно данным исследований температурных зависимостей намагниченности соединений $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, все

они в интервале 2–300 К являются ферромагнитными. Значение температуры Кюри этих образцов тем выше, чем больше калия содержится в образце. Из вышеперечисленных данных исследований соединений $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ магнитометрическими методами видно, что они хорошо коррелируют с приведенными в статье результатами исследований этих соединений методами магнитной резонансной спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Допированные ионом калия манганиты $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, где $x = 0.0, 0.1, 0.15$, синтезированы низкотемпературным экстракционно-пиrolитическим методом. Добавление в LaMnO_3 ионов K^+ и увеличение его содержания приводят к изменению параметров элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$.

Форма линии ЭМР во всех манганитах $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ при высоких температурах близка к лоренцевой, что указывает на преобладающий вклад в резонанс парамагнитных частиц. Характер изменений при понижении температуры эффективного значения g -фактора, ширины и формы резонансной линии указывает на наличие в высокотемпературной фазе образцов ферромагнитных кластеров, доля которых увеличивается при охлаждении образцов. Температура перехода $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ из парамагнитной фазы, содержащей ферромагнитные кластеры (из фазы Гриффитса), в ферромагнитную выше в образце, содержащем больше ионов калия, и равна -17.4 , -13.7 и -4.8°C соответственно для $x = 0.0, 0.1, 0.15$.

Присутствие ферромагнитных кластеров в фазе Гриффитса $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ обусловлено дисбалансом заряда, возникающим при замещении трехвалентного иона La^{3+} одновалентным ионом K^+ , и переходом некоторого количества ионов Mn^{3+} в ионы Mn^{4+} [9, 10]. В рамках этих представлений, выявленное симбатное изменение температуры Кюри и концентрации калия в $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ можно рассматривать как результат влияния примесного иона на концентрацию ферромагнитных пар $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, являющихся строительными блоками ферромагнитных кластеров в фазе Гриффитса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии ДВО РАН (проекты № FWFN(0205)-2022-0001 и FWFN(0205)-2022-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guan X., Li H., Jin Sh. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 13. P. 18931.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.235>
2. Sharma N.D., Sharma S., Choudhary N. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 11. P. 13637.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.004>
3. Hur N., Pakk S., Shama P.A. et al. // *Nature*. 2004. V. 429. P. 392.
4. Shivakumara C., Bellakki M.B. // *Bull. Mater. Sci.* 2009. V. 32. № 4. P. 443.
5. Shaikh M.W., Varshney D. // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 134. P. 886.
6. Гончарь Л.Э. // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. № 5. С. 841.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.05.47577.24F>
7. Pchelina D.I., Sedykh V.D., Chistyakova N.I. et al. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2021. V. 159. P. 110268.
<https://doi.org/10.26201/ISSP.2020/FKS-2.330>
8. Markovich V., Jung G., Fita I. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 185001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185001>
9. Zener C. // *Phys. Rev.* 1951. V. 82. № 3. P. 403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>
10. Coey J.M.D., Viret M., Molnár S. // *Adv. Phys.* 1999. V. 48. P. 167.
<https://doi.org/10.1080/000187399243455>
11. Griffiths R.B. // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 23. № 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.23.17>
12. Ying Y., Eom T.W., Dai N.V. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. № 1. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.036>
13. Deisenhofer J., Braak D., von Nidda K.H.-A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. № 25. P. 257202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.257202>
14. Eremina R.M., Yatsyk J.V., Mukovskii Ya.M. et al. // *JETP Lett.* 2007. V. 85. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.1134/S0021364007010109>
15. Буханько Ф.Н., Буханько А.Ф. // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64. № 7. С. 798.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52564.304>
16. Патрин Г.С., Матаев М.М., Сейтбекова К.Ж. и др. // *Физика твердого тела*. 2020. Т. 62. № 8. С. 1204.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.08.49602.089>
17. Николаенко Ю.М., Эфрос Н.Б., Федюк Д.О. и др. // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64. № 7. С. 794.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52563.236>
18. Повзнер А.А., Волков А.Г., Лопатко Э.И. и др. // *Физика твердого тела*. 2023. Т. 65. № 4. С. 545.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2023.04.55289.528>
19. Федорова А.В., Чежина Н.В., Пономарева Е.А. и др. // *Журн. общей химии*. 2023. Т. 93. № 1. С. 135.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X23010158>
20. Федорова А.В., Чежина Н.В., Шиловских В.В. // *Журн. общей химии*. 2023. Т. 93. № 1. С. 139.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X2301016X>
21. Mittova Ya., Perov N.S., Tomina E.V. et al. // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 13. P. 1340.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521130033>
22. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ярусова С.Б. Получение и свойства функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных и редких металлов. Владивосток: ВГУЭС, 2021. 348 с.
23. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Ткаченко И.А. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2016. Т. 61. № 7. С. 920.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16070199>
24. Steblevskaya N.I. // *Theor. Found. Chem. Engineering*. 2022. V. 56. № 5. P. 905.
<https://doi.org/10.1134/S0040579522050165>
25. Камилов И.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б. и др. // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 4. С. 735.
26. Чукалкин Ю.Г., Теплых А.Е. // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 12. С. 2310.
27. Изюмов Ю.А., Скрыбин Ю.Н. // *Успехи физ. наук*. 2001. Т. 172. № 2. С. 121.
28. Dabrowski B., Rogacki K., Xiong X. et al. // *Phys. Rev.* 1988. V. 70. № 4. P. 5716.
29. Awana V.P.S., Schimit E., Gmelin E. et al. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 4. P. 5034.
30. Guskos N., Zolnierkiewicz G., Guskos A. et al. // *Nanotechnology in the Security Systems. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. Dordrecht: Springer, 2015.
https://doi.org/10.1007/978-94-017-9005-5_4
31. Castel V., Youssef J.B., Brosseau C. // *J. Nanomaterials*. 2007. V. 2007. P. 27437.
<https://doi.org/10.1155/2007/27437>
32. Bouzid S.A., Galca A.C., Sajieddine M. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 839. P. 155546.
33. Das S., Dey T.K. // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 440. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.051>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ

© 2023 г. Л. О. Козлова^а, *, Ю. В. Иони^а, ^с, А. Г. Сон^а,
Г. А. Бузанов^а, Г. П. Муравьева^б, И. В. Козерожец^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: kozzlova167@gmail.com

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

Описан новый способ получения высокодисперсного алюмината стронция с заданными свойствами (низкая насыпная плотность, размер и форма частиц). Сущность метода заключается в последовательной многостадийной термической обработке концентрированного водно-углеводного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и D-глюкозы. В конечном продукте мольное соотношение $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$. Методами РФА, СЭМ и ПЭМ охарактеризованы основные этапы синтеза. Выявлены начальные этапы кристаллизации SrAl_2O_4 при прогреве на 1400°C .

Ключевые слова: алюминат стронция, золь-гель метод, термическая обработка, заданные свойства, гидротермальная обработка

DOI: 10.31857/S0044457X23601232, EDN: BVIVFX

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема синтеза высокодисперсных алюминатов стронция приобретает большую актуальность за счет их широкого применения в различных областях промышленности: в строительной (изготовление различных конструкционных материалов, в том числе при производстве цемента для огнеупорного бетона) [1]; электротехнической (в качестве люминофора в люминесцентных лампах) [2]; текстильной (окрашивание ткани флуоресцирующими красителями) [3], в медицине (новый вид маркера для биомедицинского применения) [4], а также при изготовлении радиационных барьеров [5]. Согласно работам [6–14], люминофоры на основе алюминатов стронция обладают интенсивным излучением в зависимости от процента ввода легирующего элемента. Они применяются при изготовлении светящихся красок для разметки автомобильных дорог, взлетно-посадочных полос, керамических изделий, предупреждающих знаков и путей эвакуации, циферблатов часов, аварийного освещения помещений, шахт, лестниц, а также проекционных экранов и т.д. [15, 16]. Применение алюмината стронция для искусственного освещения снижает потребление электроэнергии, что способствует

экологическому преимуществу при световом загрязнении [17].

Алюминатные люминофоры на основе стронция имеют длительное время послесвечения, высокую квантовую эффективность, химическую стабильность, а также превосходные люминесцентные свойства, что делает их подходящими претендентами на смену общеизвестным люминофорам на основе редкоземельных элементов [18]. Алюминаты стронция стали объектами углубленных исследований из-за своих превосходных люминесцентных свойств и длительного сохранения фосфоресценции при низких температурах [19]. Кроме того, хорошо известна роль редкоземельных элементов в качестве эффективного излучателя в различных твердотельных матрицах [20].

В промышленности алюминат стронция получают различными модификациями высокотемпературного твердофазного синтеза [21]. В настоящее время за счет увеличения выброса CO_2 в атмосферу при высокотемпературном сжигании методы “мягкой химии” [22, 23] становятся приоритетными [24]. К таким методам относятся золь-гель метод [25], экстракционно-пиролитический [26] и метод гидротермальной обработки [27–29].

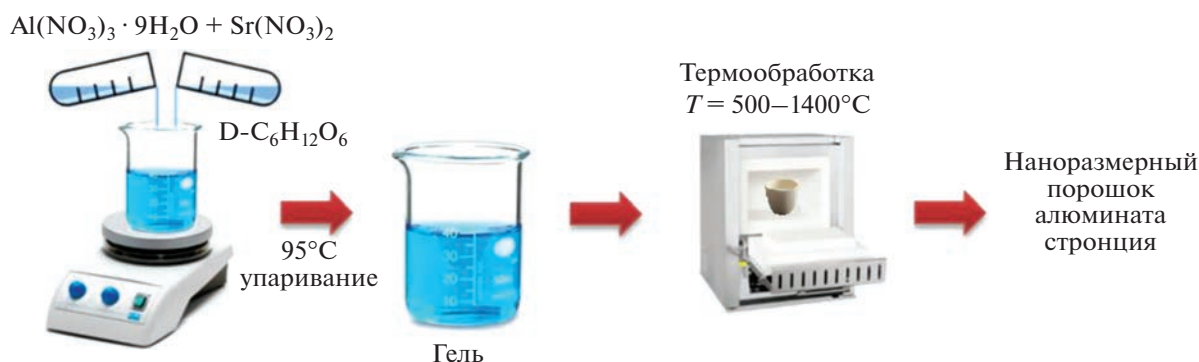


Рис. 1. Схема синтеза высокодисперсных алюминатов стронция.

В системе SrO–Al₂O₃ может присутствовать множество различных модификаций алюмината стронция, среди них термодинамически устойчивыми являются SrAl₁₂O₁₉, SrAl₄O₇, Sr₃Al₂O₆, SrAl₂O₄ и Sr₄Al₂O₇ [30]. Sr₄Al₂O₇ имеет две модификации: высокотемпературную α-Sr₄Al₂O₇, устойчивую в области температур 1320–1690°C, и низкотемпературную β-Sr₄Al₂O₇, устойчивую в области температур 1125–1320°C. Известно, что низкотемпературная модификация β-Sr₄Al₂O₇ образует твердые растворы с глиноземом (Sr₃Al₂O₆) [31].

Моноклинный α-SrAl₂O₄ является уникальным среди других алюминатов стронция, так как может проявлять люминесценцию при упругой деформации [32]. Это связано с наименьшей симметрией в моноклинной структуре, что требуется для совершенствования оптико-механических устройств [30]. Данное открытие было применено в качестве руководства для разработки прочных люминесцентных материалов с упругой деформацией.

Целью настоящего исследования является разработка нового низкотемпературного подхода к синтезу высокодисперсного алюмината стронция с воспроизводимыми и заданными свойствами, такими как низкая насыпная плотность, размер и форма частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение алюмината стронция при низкотемпературном синтезе. В основе разработанного подхода лежит метод сжигания концентрированного водно-углеводного раствора, предложенный в работах [21, 22, 28, 29, 33]. Общая схема синтеза алюминатов стронция представлена на рис. 1.

Для получения водно-углеводного раствора 20.79 г нитрата алюминия Al(NO₃)₃ · 9H₂O и 4.02 г нитрата стронция Sr(NO₃)₂ растворяли в 200 мл дистиллированной воды. После добавления D-глюкозы (*m*(C₆H₁₂O₆) = 16 г) полученный раствор упаривали при 95°C в течение 4 ч до получения ге-

ля. При использовании данных навесок в конечном продукте молярное соотношение SrO : Al₂O₃ составляло 1 : 1.

Введение D-глюкозы в реакционный раствор препятствует агломерации частиц алюминатов стронция за счет вспенивания и создания углеродной матрицы вокруг частиц. Многостадийная термическая обработка на воздухе при температуре до 1400°C в течение 6 ч способствует выгоранию избытка углерода.

Исследование образцов. Определение фазового состава полученных образцов проводили на приборе Bruker D8 Advance в режиме отражения на CuK_α-излучении (40 кВ, 40 мА, λ = 1.54056 Å) с шагом сканирования 4°/мин. Морфологию частиц изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Supra 40. Образцы размещали на держателе, который помещали внутрь камеры с вакуумом 10–6 мбар. Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных рассеянных электронах составляло 1–10 кВ, апертура – 30 мкм. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) осуществляли на приборе JEOL Jem-1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы наносили на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, путем распыления водной суспензии ультразвуком, а затем помещали внутрь камеры с вакуумом 6–10 мбар. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне 400–4000 см^{–1}, шаг сканирования 4 см^{–1}. Анализ полученных ИК-спектров выполняли на основании литературных и справочных данных.

Флуоресцентную спектроскопию проводили на однолучевом спектрометре Perkin Elmer LS 55. Рабочие параметры: источник возбуждения – ксеноновая лампа мощностью 150 Вт, работающая в пульсирующем режиме с частотой 50 Гц, монохроматор типа Монка-Джиллисона, область длин волн 200–700 нм с шириной спектральных щелей 4 нм (возбуждение), 4 нм (испускание) и

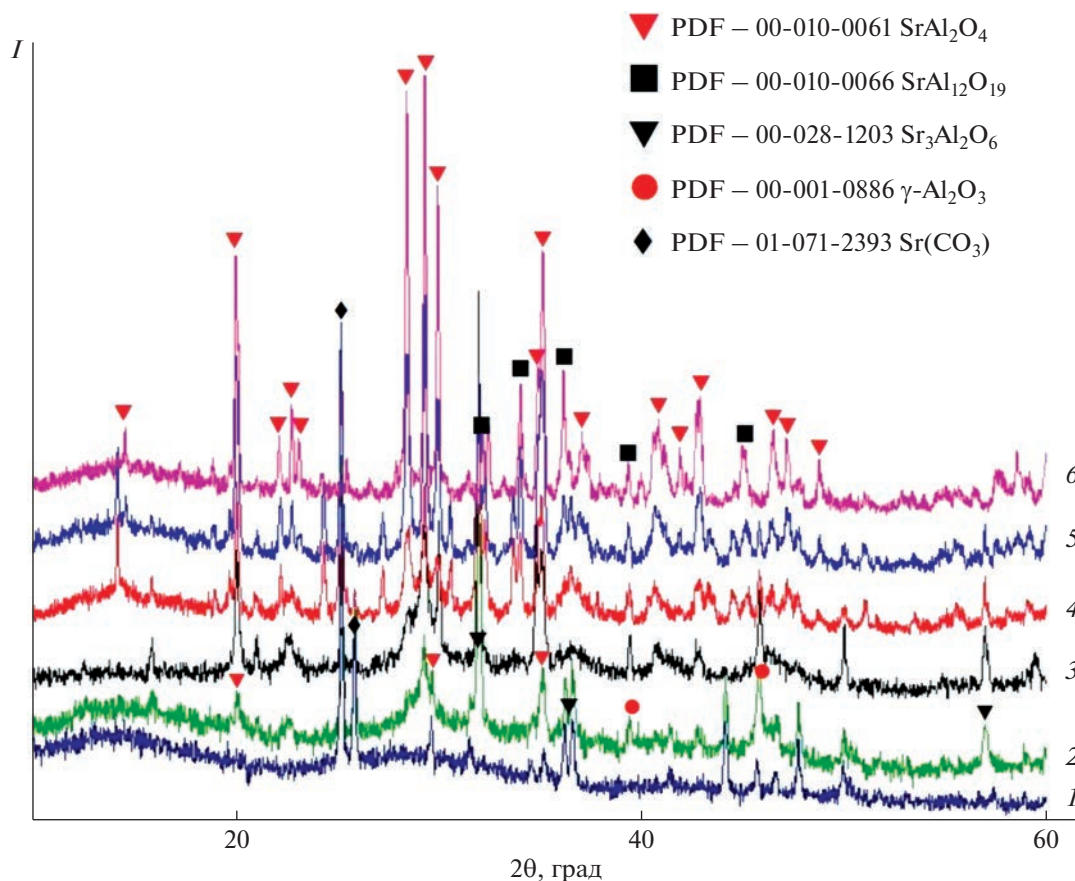


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при 500 (1), 900 (2), 1000 (3), 1100 (4), 1200 (5) и 1400°C (6).

скоростью сканирования 300 нм/мин. Длину волны возбуждения выбирали, опираясь на данные спектра электронного поглощения образца.

Пробы анализировали на содержание С, Н и N на анализаторе EA1108 CarloEbra Instruments (Италия). Горение образцов, полученных при разных температурах обжига, обеспечивали добавлением в капсулу Co_2O_3 . Образец массой < 1 мг сжигали в автоматическом режиме в реакционной трубке анализатора при 980°C с импульсной подачей кислорода. Полный анализ продуктов сгорания проводили при помощи детектора по теплопроводности с компьютерной обработкой полученных хроматографических данных.

Теплопроводность измеряли на приборе ИТП-МГ4 “Зонд” СКБ “Стройприбор”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов, полученных при сжигании водно-углеводного раствора соли Sr^{2+} и Al^{3+} при 500 (1), 900 (2), 1000 (3), 1100 (4), 1200 (5) и 1400°C (6). Согласно дифрактограмме (рис. 2, кривая 1), образец 1 яв-

ляется рентгеноаморфным со следовыми включениями SrCO_3 (PDF-01-071-2393), который формируется при прогреве элементсодержащей Sr^{2+} -матрицы на воздухе в условиях доступа CO_2 и избытка углеродсодержащих соединений при сжигании D-глюкозы. На СЭМ-изображении (рис. 3а) образца 1 видны укрупненные блоки элементсодержащей органической матрицы со средним размером 100 мкм, при этом ПЭМ-изображение показывает, что блоки состоят из более мелких скоплений частиц со средним размером 1 мкм.

При последующем прогреве при 900°C, согласно РФА (рис. 2, кривая 2), образец представляет собой смесь SrAl_2O_4 (PDF-00-010-0061) и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF-00-028-1203), а также сохраняются следовые включения SrCO_3 . По данным СЭМ (рис. 4а), синтезированный образец 2 также представляет собой укрупненные агломераты, которые, согласно ПЭМ (рис. 3б), состоят из сферических наноразмерных частиц со средним размером 30–70 нм.

Обобщенная схема превращений алюминатов стронция при термической обработке до 1400°C представлена на рис. 5. Прогрев водно-углевод-

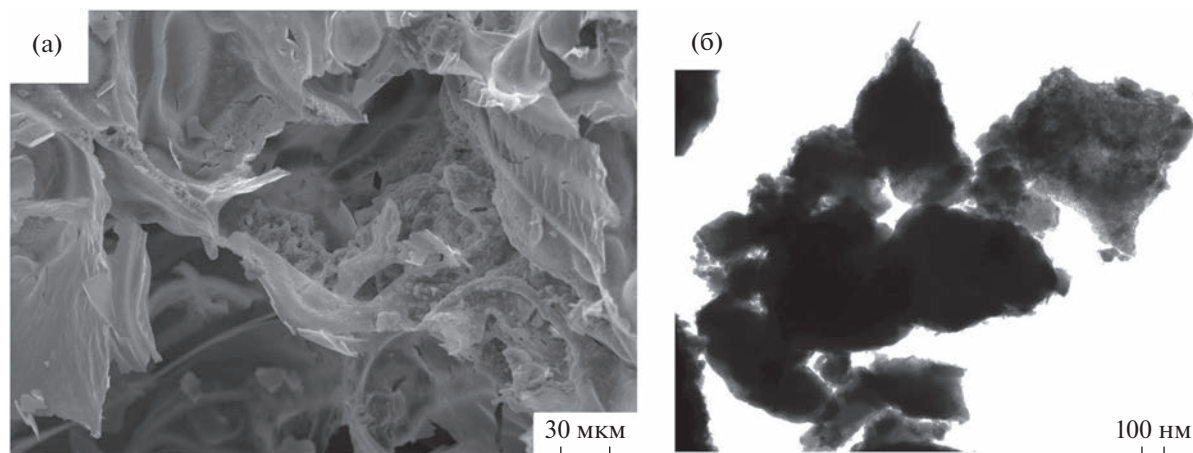


Рис. 3. СЭМ- (а) и ПЭМ-изображение (б) образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при температуре 500°C .

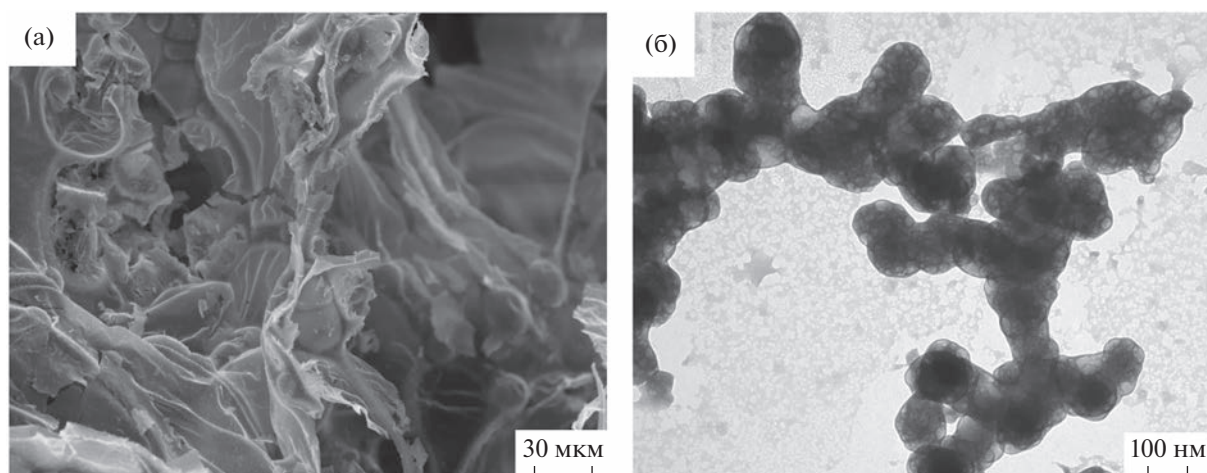


Рис. 4. СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при температуре 900°C .

ного раствора соли Sr^{2+} и Al^{3+} при 1100°C приводит к появлению в доминирующей фазе SrAl_2O_4 включений SrAl_4O_7 . При последующем прогреве фаза $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ переходит в фазу $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, которая сохраняется в качестве включения до 1400°C .

Таким образом, согласно результатам РФА, при увеличении температуры прогрева в образце начинают формироваться фазы с повышенным содержанием алюминия по отношению к стронцию.

Результаты РФА подтверждаются данными ИК-спектроскопии (рис. 6). В ИК-спектре образца, полученного при термической обработке при 1000 и 1100°C , присутствуют полосы при 672 и 731 см^{-1} , которые, по-видимому, соответствуют колебаниям SrAl_4O_7 , фаза которого исчезает при прогреве до 1400°C .

СЭМ- и ПЭМ-изображения (рис. 7) образца, полученного при прогреве водно-углеводного раствора соли Sr^{2+} и Al^{3+} при 1400°C , позволяют зафиксировать начальные этапы плавления SrAl_2O_4 с выкристаллизацией на поверхности игольчатых кристаллов $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. ПЭМ-изображения (рис. 7в) показывают, что зародыши кристаллизации на начальных этапах находятся в наноразмерном диапазоне. Согласно данным [24], температура плавления SrAl_2O_4 составляет $\sim 1800^\circ\text{C}$, таким образом, получение исходных компонентов в наноразмерном диапазоне позволяет снизить температуру плавления SrAl_2O_4 .

В табл. 1 представлены свойства алюмината стронция, синтезированного при прогреве кон-

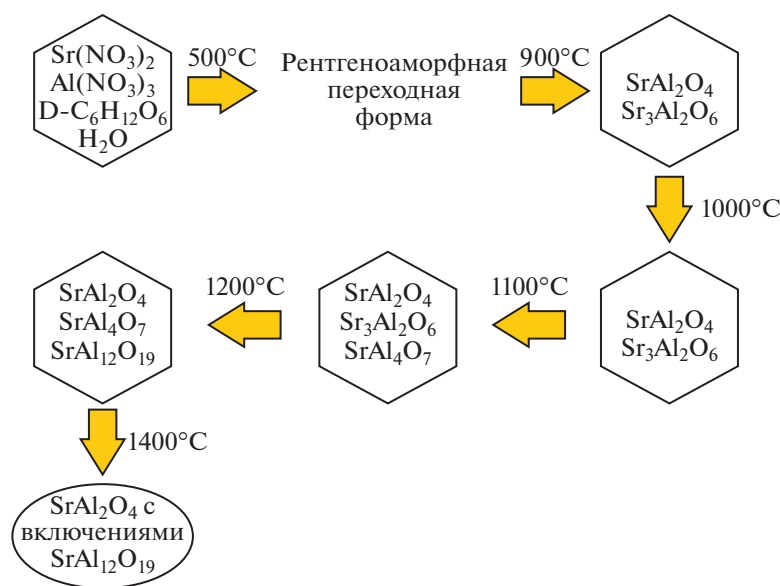


Рис. 5. Обобщенная схема превращений алюминатов стронция при термической обработке до 1400°C .

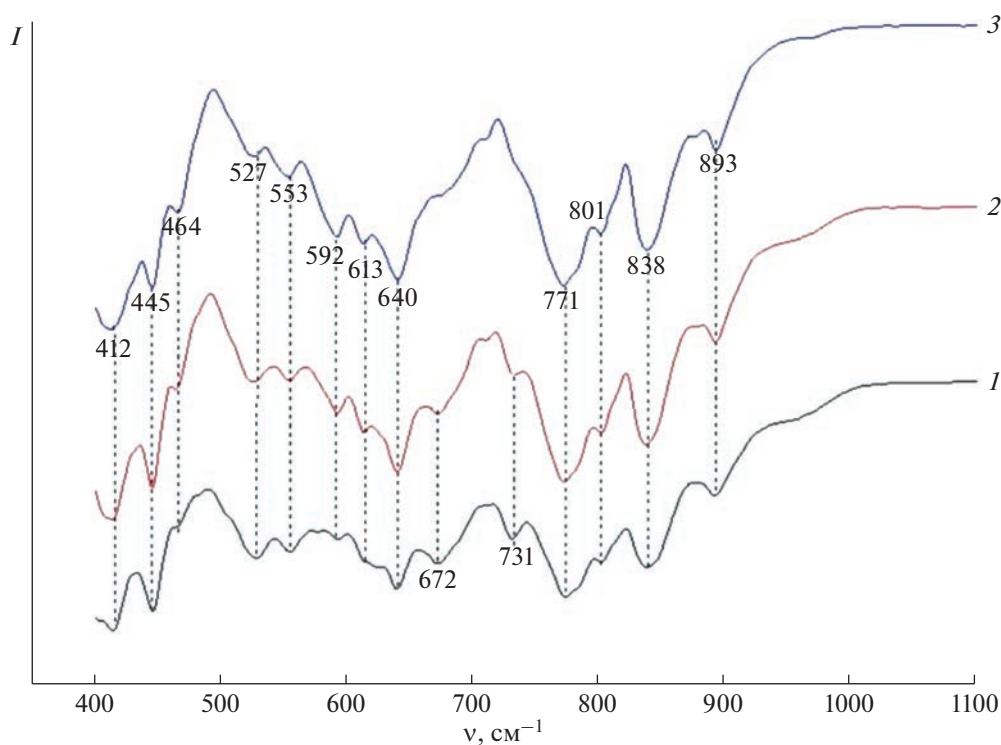


Рис. 6. ИК-спектры алюминатов стронция, полученных после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при температурах 1000 (1), 1100 (2), 1400°C (3).

центрированного водно-углеводного раствора соли Sr^{2+} и Al^{3+} при 1400°C .

В табл. 2 приведен анализ содержания С, Н, N в мас. % в зависимости от температуры обработки концентрированного водно-углеводного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

На рис. 8 и 9 представлены результаты исследования флуоресцентных свойств порошков алюминатов стронция, синтезированных при температурах до 1400°C . Как видно из графика (рис. 9), при длине волны возбуждения 253 нм в спектре присутствуют полосы при 447 нм , соответствующие

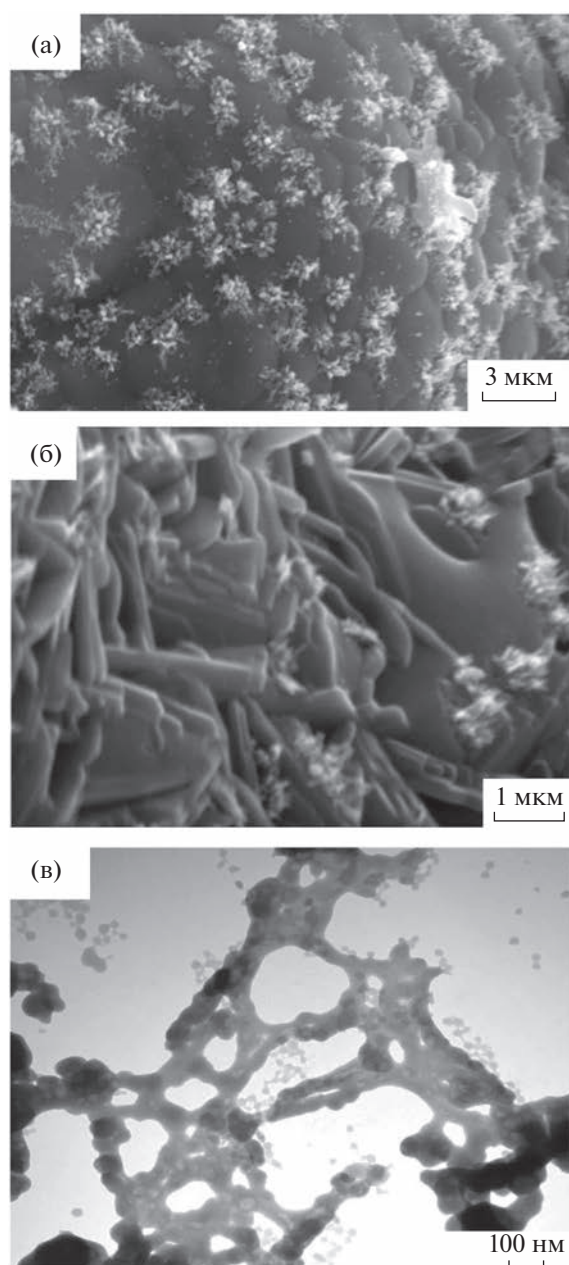


Рис. 7. СЭМ- (а, б) и ПЭМ-изображение (в) образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при температуре 1400°C .

щие фиолетовому цвету, при 459 нм — синему цвету, при 484 нм — голубому, при 529 и 542 нм — зеленому. При возбуждении в видимой области

Таблица 1. Свойства алюмината стронция, синтезированного после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при 1400°C

Насыпная плотность, г/см^3	0.0015
Размер частиц, нм	30–70
Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}^2\text{ К})$	0.03

спектра 400 нм (рис. 8) сохраняются все те же полосы. Однако полоса при 447 нм расщепляется на две: при 440 и 446 нм . Как показано на графиках (рис. 8, 9), наиболее интенсивно флуоресценция проявляется в образце алюмината стронция, полученного при сжигании элементсодержащей полимерной матрицы при 1100°C .

Конструкционные материалы на основе синтезированного алюмината стронция обладают высокими огнеупорными свойствами и могут служить

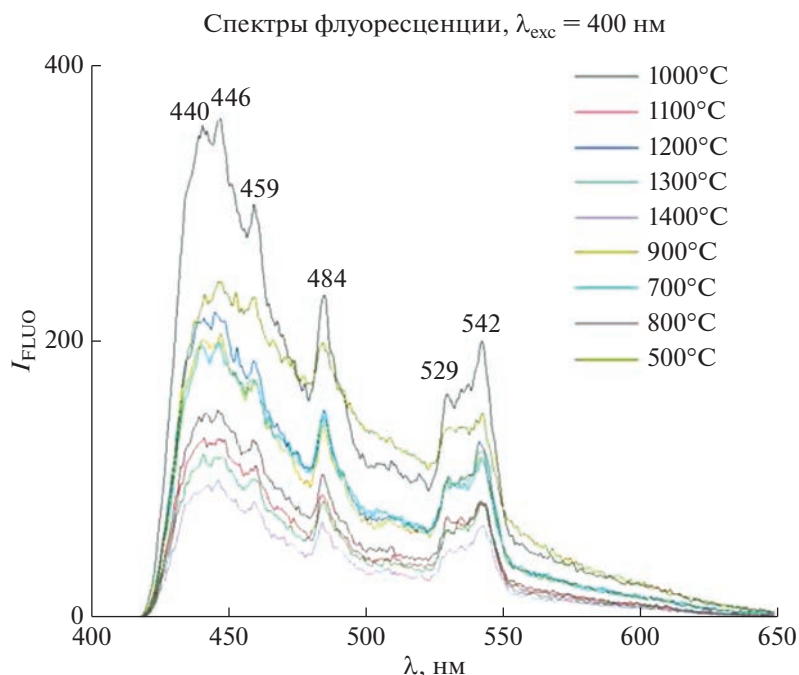


Рис. 8. Спектры флуоресценции образцов алюминатов стронция при $\lambda_{\text{exc}} = 400$ нм.

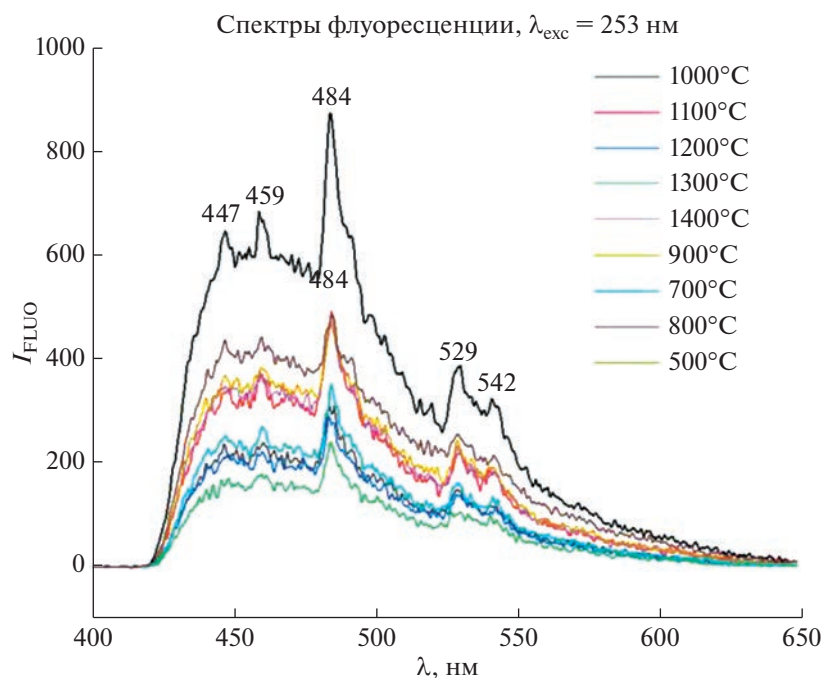


Рис. 9. Спектры флуоресценции образцов алюминатов стронция при $\lambda_{\text{exc}} = 253$ нм.

Таблица 2. Содержание С, Н, N в зависимости от температуры обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} , мас. %

Элемент	$t, ^\circ\text{C}$								
	150	250	350	450	550	650	750	850	950
С	22.91	37.62	34.51	8.93	5.72	1.16	0.35	—	—
Н	5.03	2.56	2.54	2.42	2.39	0.26	0.24	0.11	—
N	5.71	2.25	2.19	0.72	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк — не определяли.

основой для получения люминофоров с длительным временем послесвечения при низких температурах [8–13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый низкотемпературный подход к синтезу высокодисперсных порошков алюмината стронция, который заключается в последовательной многостадийной термической обработке до 1400°C концентрированного водно-углеводного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и D-глюкозы. Охарактеризованы промежуточные этапы синтеза. Установлена роль D-глюкозы в синтезе порошков с низкой насыпной плотностью. Выявлены начальные этапы кристаллизации SrAl_2O_4 при температуре прогрева 1400°C. Исходя из спектров флуоресценции, наноразмерные частицы алюмината стронция показали хорошую реакцию в широком волновом диапазоне, что позволяет предположить проявление устойчивых люминесцентных свойств при комнатной температуре при допировании редкоземельными элементами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом РФА выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; для проведения СЭМ использовали оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ptáček P., Šoukal F., Opravil T. et al. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 9971.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.095>
2. Smets B.M.J. // *Mater. Chem. Phys.* 1987. V. 16. P. 283.
[https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90103-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90103-9)
3. Khattab T. A., Rehan M., Hamdy Y. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 11483.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01594>
4. Calatayud D.G., Jardiel T., Cordero-Oyonarte E. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 3410.
<https://doi.org/10.3390/ijms23063410>
5. Madej D., Silarski M., Parzych S. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 260. 124095.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124095>
6. Clabau F., Rocquefelte X., Jobic S. et al. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 3904.
<https://doi.org/10.1021/cm050763r>
7. Sharma S., James J., Gupta S. et al. // *Materials*. 2023. V. 16. № 236.
<https://doi.org/10.3390/ma16010236>
8. Tseng H., Tzou W., Wei S. et al. // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9. P. 14051.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.003>
9. Terraschke H., Suta M., Adlung M. et al. // *J. Spectrosc. (Hindawi)*. 2015. V. 2015. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2015/541958>
10. Li J., Wang J., Yu Y. et al. // *J. Rare Earths*. 2017. V. 35. P. 530.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60944-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60944-X)
11. Zhang Y., Li L., Zhang X. et al. // *J. Rare Earths*. 2008. V. 26. P. 656.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60156-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60156-8)
12. Jin Y., Long X., Zhu Y. et al. // *J. Rare Earths*. 2016. V. 34. P. 1206.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60155-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60155-2)
13. Chen L., Zhang Z., Tian Y. et al. // *J. Rare Earths*. 2017. V. 35. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60890-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60890-1)
14. Zhao R., Pang R., Li H. et al. // *J. Rare Earths*. 2014. V. 32. P. 797.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60143-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60143-5)
15. Kumar A., Kedawat G., Kumar P. et al. // *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 3380.
<https://doi.org/10.1039/c4nj02333a>
16. Xu J., Tanabe S. // *J. Lumin.* 2019. V. 205. P. 581.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.047>
17. Castaing V., Arroyo E., Becerro A. et al. // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 130. 080902.
<https://doi.org/10.1063/5.0053283>
18. Ayvaci M., Ege A., Yerci S. et al. // *J. Lumin.* 2011. V. 131. P. 2432.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.051>
19. Rojas-Hernandez R.E., Rodriguez M.A., Rubio-Marcos F. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. P. 1268.
<https://doi.org/10.1039/c4tc02262a>
20. Kochergina T.A., Aleshkina S.S., Khudyakov M.M. et al. // *Quantum Electron.* 2018. V. 48. P. 733.
<https://doi.org/10.1070/QEL16740>
21. Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 7522.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.296>
22. Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. P. 929.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090139>
23. Бучинская И.И., Сорокин Н.И. // *Журн. неорганической химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 877.

24. *Solovieva A.Y., Ioni Y.V., Baskakov A.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 711.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060225>
25. *Tatumi S.H., Soares A. de F., Tudela D.R.G. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 157. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.013>
26. *Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 275.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617030160>
27. *Sera M., Yamamoto M., Tomita K. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 780. 138916.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138916>
28. *Kozerozhets I.V., Avdeeva V.V., Buzanov G.A. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. № 11. P. 212.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110212>
29. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Powder Technol. 2023. V. 413. 118030.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118030>
30. *Jacob K.T., Shreyas V.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 53. P. 1723.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1634-0>
31. *Kim S., Won H., Hayk N. et al.* // Mater. Sci. Eng., B. 2011. V. 176. P. 1521. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.014>
32. *Xu C.-N., Yamada H., Wang X. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3040.
<https://doi.org/doi/10.1063/1.1705716>
33. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1384.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090090>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

СИНТЕЗ НОВЫХ ИМИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОНИО-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{Ph}, -\text{PhCH}_3$)

© 2023 г. А. В. Голубев^{a, *}, А. С. Кубасов^a, А. А. Лукошкова^a, Н. А. Саркисов^{a, b}, И. В. Новиков^{a, b},
П. А. Стародубец^{a, c}, А. Ю. Быков^a, А. П. Жданов^a, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких
химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

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

*e-mail: golalekseival@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 27.08.2023 г.

Получены новые иминиевые производные сульфонио-клозо-декаборатного аниона в виде тетрабутиламмониевых солей $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{Ph}, -\text{PhCH}_3$), в которых иминиевая группа выступает в качестве защитной и позволяет проводить дальнейшую модификацию кластерного аниона без вреда для сульфониевой группы. Соединения изучены методами элементного анализа, ИК- и ^{11}B , ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Строение соединений $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{Ph}]$ подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Выход целевых соединений составляет >80%.

Ключевые слова: кластеры бора, клозо-декаборатный анион, сульфониевые производные, иминиевые соли

DOI: 10.31857/S0044457X23601487, **EDN:** HEXONU

ВВЕДЕНИЕ

На данный момент кластерные анионы бора и их производные находят все большее применение [1–3]. Они могут использоваться для создания термостойких [4] или координационных полимеров [5], в качестве функциональных групп в нанокompозитах [6]. На основе кластерных анионов бора и их производных могут быть созданы ионные жидкие кристаллы [7, 8]. Лекарственные средства с включением кластеров бора могут применяться в медицине [9, 10]. Расширение разнообразия соединений, используемых в этих областях, может быть достигнуто введением нескольких одинаковых или различных функциональных групп в клозо-боратный кластер. На данный момент разработано большое число способов модификации кластерных анионов бора [11–13], которые позволяют ввести как один заместитель и имеют региоселективный характер по полиэдру [14–17], так и полностью заместить атомы водорода в борном остове [18–20]. Основной методикой получения производных кластерных анионов бора с двумя различными функциональными

группами является поочередное введение иодфенильной группы по апикальным позициям борного остова (1, 10) в клозо-декаборатном анионе с последующей их заменой [21–23].

Получение производных клозо-боратов с несколькими различными функциональными группами почти всегда базируется на проведении многостадийных синтезов. Однако очень часто реагенты, используемые для введения заместителей, могут вступать в нежелательные реакции с уже введенными функциональными группами. Одним из методов предотвращения таких взаимодействий является использование защитных групп для введенных ранее заместителей. Известно большое число различных защитных групп для $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{SH}$ [24]. Например, для защиты спиртов применяются кремнийорганические защитные группы, которые легко разрушаются в кислой среде [25, 26]. Для защиты аминогрупп [27] может быть использована фталимидная защита [28]. Для проведения реакций Сузуки тиольные группы могут быть защищены с помощью 2-метоксиизобутирильной группы [29]. Другим способом

защиты свободной SH-группы является перевод ее в тиоэфирную или окисление до симметричного дисульфида [30]. Однако условия проведения большинства таких реакций приводят и к одновременному замещению по борному остову.

В настоящей работе представлен метод получения новых иминиевых производных сульфо-нио-клозо-декаборатного аниона в виде тетрабутиламмониевых солей $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Ph}$, $-\text{PhCH}_3$) путем взаимодействия исходного SH-производного $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ с различными нитрилами $(\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, PhCN , CH_3PhCN) в присутствии трифторуксусной кислоты. Иминиевая группа в подобных соединениях может рассматриваться как защитная для сульфониевой группы, и ее введение позволит проводить дальнейшую модификацию кластера, не затрагивая данную позицию борного остова. При этом иминиевая группа может быть легко снята в присутствии основания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Соль $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ получали по известной методике [31] путем взаимодействия ундекагидро-клозо-декаборатного аниона с тетраметилтиомочевинной с последующим их гидраинолизом. Ацетонитрил (CH_3CN , 99%), пропионитрил ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, 99%), изобутиронитрил $((\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, 98%), бензонитрил (PhCN , 99%), *n*-толунирил (CH_3PhCN , 99%) и трифторуксусная кислота (CF_3COOH , 99.8%) были коммерчески доступны и не требовали дополнительной очистки.

Элементный анализ на углерод, водород, азот и серу проводили на автоматическом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba).

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ ФП “Люмекс”) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде спрессованных с KBr таблеток.

^{11}B , ^1H , ^{13}C ЯМР-спектры растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 96.32, 300.3 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трифторида бора.

Рентгеноструктурные исследования. Набор дифракционных отражений для кристаллов соединений **1** и **4** получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT, была применена поправка на

поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [32]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода CH- и BH-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [33, 34]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [35].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2279168 (**1**) и 2279169 (**4**)).

Анализ поверхности Хиршфельда был выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [36]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности и $d_{\text{ном}}$: поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

Стабильность иминиевых солей сульфо-нио-клозо-декаборатного аниона $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Ph}$, $-\text{PhCH}_3$) изучали, растворяя соответствующие соли (20 мг) в смеси ацетонитрил/вода (2/1). Исследуемые растворы доводили до pH 2, 3.5, 5, 6.5, 7, 7.5, 9, 10.5, 12 с помощью уксусной CH_3COOH и трифторуксусной CF_3COOH кислот и гидроксидов калия KOH и аммония NH_4OH . За процессом гидролиза следили с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии, сравнивая сигналы исходного и конечного продуктов в спектрах. Спектры для анализа были получены спустя 2, 5, 10, 30 мин, 1, 2, 4, 12, 24 ч.

Методика синтеза $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Ph}$, $-\text{PhCH}_3$). В колбе на 25 мл растворяли соль $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ (100 мг, 0.16 ммоль) в 10 мл смеси соответствующего нитрила (RCN) и трифторуксусной кислоты в соотношении 1 : 1. Полученный реакционный раствор нагревали до 60°C и оставляли при постоянном перемешивании в течение 6 ч в атмосфере аргона, после чего раствор упаривали на ротационном испарителе до полного удаления жидкости. К полученному остатку добавляли 10 мл воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин до образования осадка. Полученный осадок отфильтровывали и промывали последовательно дистиллированной водой ($2 \times 10\text{ мл}$) и диэтиловым эфиром ($2 \times 10\text{ мл}$). Окончательную очистку проводили с помощью флэш-хроматографии на силикагеле SiO_2 с использованием элюента дихлор-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для структур **1** и **4**

Соединение	1	4
Брутто-формула	C ₁₈ H ₅₀ B ₁₀ N ₂ S	C ₂₃ H ₅₂ B ₁₀ N ₂ S
<i>M</i>	434.76	496.82
<i>T</i> , К	150	150
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>Cc</i>
<i>a</i> , Å	20.821(6)	11.0055(18)
<i>b</i> , Å	13.485(3)	17.003(4)
<i>c</i> , Å	9.9001(17)	16.5707(19)
β, град	90	95.105(4)
<i>V</i> , Å ³	2779.7(11)	3088.4(10)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{расч} , г/см ³	1.039	1.068
μ, мм ⁻¹	0.126	0.121
<i>F</i> (000)	952.0	1080.0
Излучение (λ, нм)	MoK _α (λ = 0.71073)	MoK _α (λ = 0.71073)
Отражений всего	17 138	13 932
Независимых отражений	6183 [<i>R</i> _{int} = 0.0432, <i>R</i> _{sigma} = 0.0539]	6726 [<i>R</i> _{int} = 0.0212, <i>R</i> _{sigma} = 0.0336]
GOF по <i>F</i> ²	1.031	1.071
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	0.0787, 0.2041	0.0407, 0.1054
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	0.1002, 0.2227	0.0430, 0.1071

метан/дихлорметан/ацетонитрил (1/1). Полученную вторую органическую фракцию упаривали на ротаторном испарителе и высушивали в глубоком вакууме с помощью пластинчато-ротаторного насоса.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH₃] (1). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и ацетонитрила (CH₃CN) получено соединение (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH₃] (60.9 мг, 0.14 ммоль). Выход составил 89%. Ниже приведены данные элементного анализа для C₁₈H₅₀B₁₀N₂S. Найдено, %: C 49.63; H 11.61; N 6.29; S 7.21. Вычислено, %: C 49.72; H 11.59; N 6.44; S 7.37. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 2.8 (d, 2B, B(10)), -5.0 (d, 2B, B(1)), -20.5 (s, 1B, B(2)), -26.6 (d, 5B, B(3-5, 6, 9)), -28.5 (d, 2B, B(7, 8)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 10.14 (bs, 1H, NH₂), 9.11 (bs, 1H, NH₂), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 2.38 (s, 3H, CH₃), 1.60 (m, 8H, Bu₄N), 1.34 (m, 8H, Bu₄N), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 199.0 (SC), 59.3 (Bu₄N), 26.8 (CH₃), 24.3 (Bu₄N), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N). ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3294, 3178, 2958, 2934, 2874, 2507, 2474, 1638, 1483, 1474, 1420, 1383, 1303, 1150, 1105, 1053, 1027, 998, 967, 947, 883, 822, 790, 737, 703, 683, 509, 493, 463.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH₂CH₃] (2). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и пропионитрила (CH₃CH₂CN) получено соедине-

ние (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH₂CH₃] (62.8 мг, 0.14 ммоль). Выход 87%. Ниже приведены данные элементного анализа для C₁₉H₅₂B₁₀N₂S. Найдено, %: C 50.72; H 11.59; N 6.13; S 7.02. Вычислено, %: C 50.85; H 11.68; N 6.24; S 7.14. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 2.8 (d, 2B, B(10)), -4.9 (d, 2B, B(1)), -20.5 (s, 1B, B(2)), -26.6 (d, 5B, B(3-5, 6, 9)), -28.4 (d, 2B, B(7, 8)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 10.13 (bs, 1H, NH₂), 9.04 (bs, 1H, NH₂), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 2.62 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.60 (m, 8H, Bu₄N), 1.34 (m, 8H, Bu₄N), 1.18 (t, 3H, CH₂CH₃), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 204.4 (SC), 59.3 (Bu₄N), 34.0 (CH₂CH₃), 24.3 (Bu₄N), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N), 12.6 (CH₂CH₃). ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3292, 3175, 2953, 2936, 2875, 2502, 2474, 1640, 1479, 1471, 1423, 1385, 1305, 1145, 1102, 1049, 1031, 1001, 966, 943, 886, 823, 791, 736, 702, 681, 511, 491, 460.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH(CH₃)₂] (3). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и изобутиронитрила ((CH₃)₂CHCN) получено соединение (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH(CH₃)₂] (64.1 мг, 0.14 ммоль). Выход 88%. Согласно результатам элементного анализа, для C₂₀H₅₄B₁₀N₂S найдено, %: C 51.75; H 11.70; N 5.97; S 6.83; вычислено, %: C 51.90; H 11.76; N 6.05; S 6.93. ¹¹B ЯМР-спектр

(CD₃CN, δ , м.д.): 2.7 (d, 2B, B(10)), –5.0 (d, 2B, B(1)), –20.6 (s, 1B, B(2)), –26.6 (d, 5B, B(3–5, 6, 9)), –28.4 (d, 2B, B(7, 8)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м.д.): 10.15 (bs, 1H, NH₂), 9.01 (bs, 1H, NH₂), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 2.91 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.61 (m, 8H, Bu₄N), 1.35 (m, 8H, Bu₄N), 1.18 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 208.6 (SC), 59.3 (Bu₄N), 39.9 (CH(CH₃)₂), 24.3 (Bu₄N), 21.5 (CH(CH₃)₂), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N). ИК-спектр (KBr, ν , см^{–1}): 3292, 3179, 2953, 2936, 2872, 2504, 2476, 1636, 1483, 1473, 1419, 1386, 1303, 1149, 1101, 1043, 1031, 966, 943, 880, 825, 786, 741, 702, 679, 511, 489, 460.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)Ph] (4). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и бензонитрила (PhCN) получено соединение (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)Ph] (66.5 мг, 0.13 ммоль). Выход 85%. Ниже представлены данные элементного анализа для C₂₃H₅₂B₁₀N₂S. Найдено, %: C 55.51; H 10.51; N 5.57; S 6.32. Вычислено, %: C 55.60; H 10.55; N 5.64; S 6.45. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м.д.): 2.7 (d, 2B, B(10)), –5.1 (d, 2B, B(1)), –20.6 (s, 1B, B(2)), –26.6 (d, 5B, B(3–5, 6, 9)), –28.6 (d, 2B, B(7, 8)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м.д.): 10.35 (bs, 1H, NH₂), 9.91 (bs, 1H, NH₂), 7.78 (m, 2H, Ph), 7.66 (m, 1H, Ph), 7.50 (m, 2H, Ph), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 1.60 (m, 8H, Bu₄N), 1.34 (m, 8H, Bu₄N), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 194.9 (SC), 135.0 (Ph), 134.6 (Ph), 130.0 (Ph), 128.3 (Ph), 59.3 (Bu₄N), 24.3 (Bu₄N), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N). ИК-спектр (KBr, ν , см^{–1}): 3323, 3177, 2961, 2934, 2874, 2510, 2477, 1624, 1472, 1419, 1388, 1324, 1306,

1272, 1191, 1131, 1067, 1031, 995, 943, 877, 824, 790, 737, 719, 660, 637.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)PhCH₃] (5). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и *n*-толуонитрила (MePhCN) получено (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)PhCH₃] (68.5 мг, 0.13 ммоль). Выход 84%. По результатам элементного анализа для C₂₄H₅₅B₁₀N₂S, найдено, %: C 56.27; H 10.80; N 5.39; S 6.18; вычислено, %: C 56.31; H 10.83; N 5.47; S 6.26. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м.д.): 2.7 (d, 2B, B(10)), –5.1 (d, 2B, B(1)), –20.6 (s, 1B, B(2)), –26.6 (d, 5B, B(3–5, 6, 9)), –28.6 (d, 2B, B(7, 8)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м.д.): 10.27 (bs, 1H, NH₂), 9.88 (bs, 1H, NH₂), 7.70 (m, 2H, Ph), 7.32 (m, 2H, Ph), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 2.39 (s, 3H, PhCH₃), 1.60 (m, 8H, Bu₄N), 1.34 (m, 8H, Bu₄N), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 194.2 (SC), 146.4 (Ph), 131.7 (Ph), 130.6 (Ph), 128.3 (Ph), 59.3 (Bu₄N), 24.3 (Bu₄N), 21.6 (PhCH₃), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N). ИК-спектр (KBr, ν , см^{–1}): 3319, 3178, 2958, 2935, 2876, 2505, 2476, 1628, 1470, 1420, 1386, 1320, 1302, 1270, 1189, 1130, 1068, 1030, 1000, 939, 878, 825, 790, 741, 720, 659, 641.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез. Введение защитной группы для сульфанильной группы в производном *клозо*-декаборатного аниона было проведено путем взаимодействия между сульфанил-*клозо*-декаборатным анионом в виде тетрабутиламмониевой соли с соответствующим нитрилом в присутствии трифторуксусной кислоты (схема 1).

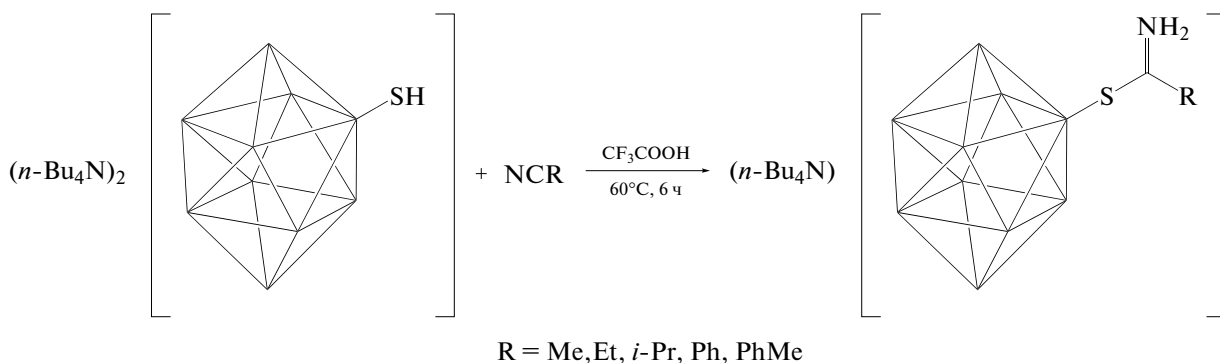


Схема 1. Схема синтеза иминиевых производных сульфо-*клозо*-декаборатного аниона.

По данным ¹¹B ЯМР-спектроскопии (рис. 1), в полученном соединении после реакции взаимодействия сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона и нитрила наблюдается следующая картина. Сигналы от апикальных вершин, в отличие от исходного сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона, расходятся в сильное и слабое поле на 7.8 м.д. и находятся при 2.8 и –5.0 м.д. Сигнал от *ипсо*-ато-

ма бора в полиэдре смещается в сильное поле на 0.7 до –20.5 м.д. Сигналы от остальных экваториальных атомов бора перераспределяются с интегральным соотношением 5 : 2 и находятся при –26.6 и –28.5 м.д. соответственно, тогда как в исходном сульфанил-*клозо*-декаборатном анионе данные сигналы находятся при –25.5, –27.2 и –30.4 м.д. с интегральным соотношением 4 : 2 : 1.

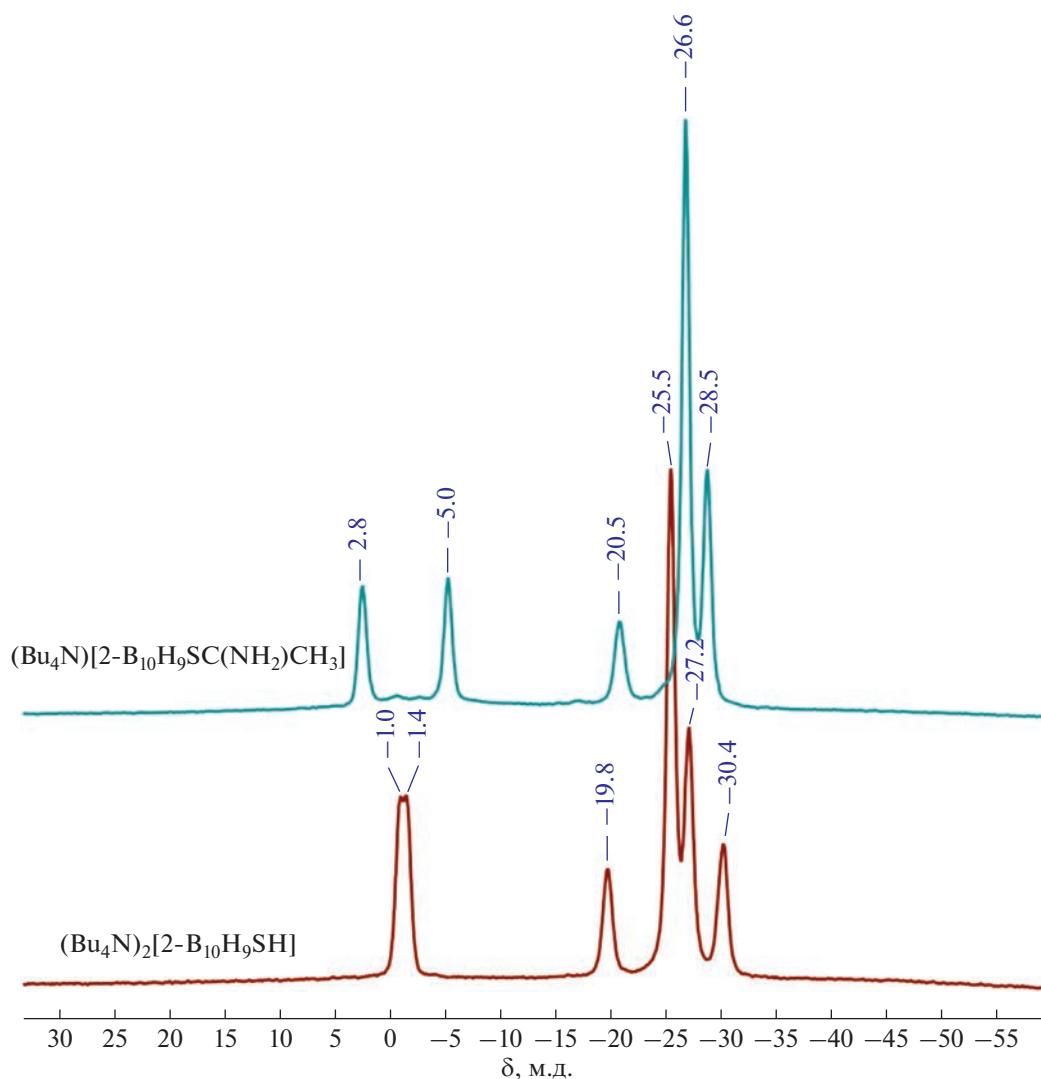


Рис. 1. ^{11}B ЯМР-спектры $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]$.

В ^1H и ^{13}C ЯМР-спектрах наблюдаются две группы сигналов от тетрабутиламмониевого катиона и органической части в замещенной позиции борного остова (табл. 2). В области слабого поля в ^1H ЯМР-спектрах в диапазоне 10.2–9.0 м.д. присутствуют два сигнала, относящихся к протонам атома азота в иминиевой группе. При наличии ароматического кольца в остатке R сигналы от этих протонов смещаются в область слабого поля и находятся в диапазоне 10.4–9.8 м.д. Данный эффект наблюдается и в ^{13}C ЯМР-спектрах для атома углерода в иминиевой группе.

В ИК-спектрах (рис. 2) полученных соединений можно наблюдать полосы при 3294 и 3178 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний N–H. Полосы в диапазоне 2958–2874 cm^{-1} характерны для валентных колебаний C–H, полосы при 2507 и 2474 cm^{-1} — для валентных колебаний B–H. Ин-

тенсивная узкая полоса при 1638 cm^{-1} отвечает колебаниям связи C=N. Остальные полосы в области малых волновых чисел ($<1500 \text{ cm}^{-1}$) соответствуют деформационным колебаниям в соединении $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$.

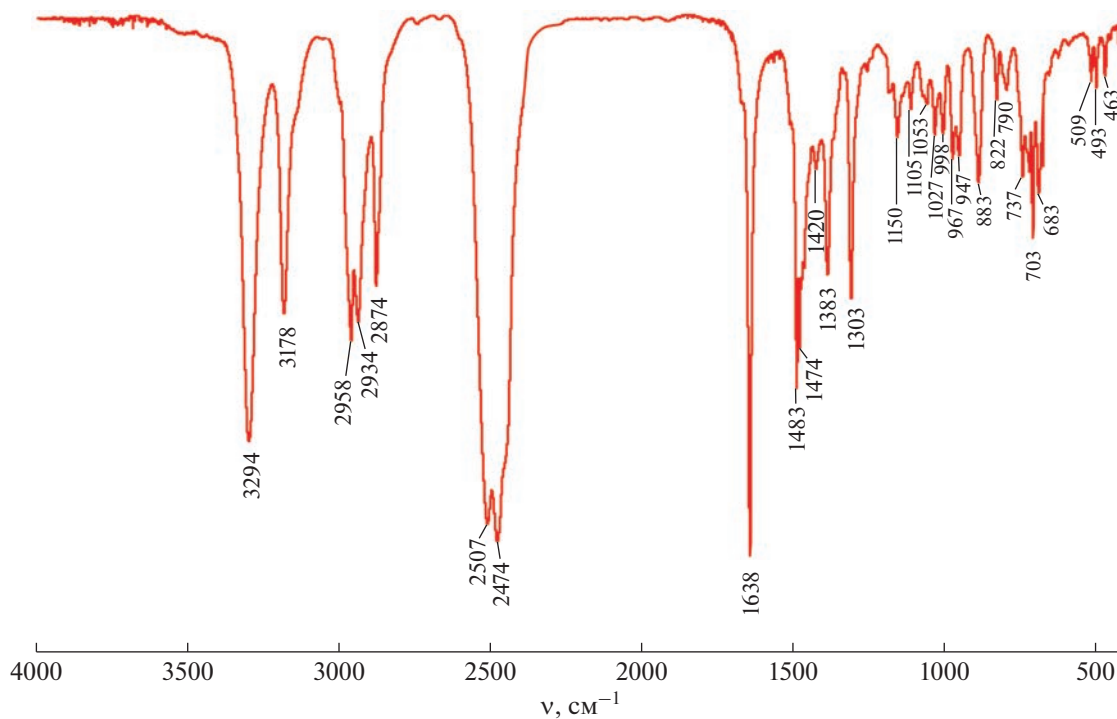
Исследование стабильности полученных целевых соединений в растворе ацетонитрил/вода (2/1) проводили с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии. По данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии, соединения $((\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}])$ ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Ph}$, $-\text{PhCH}_3$) устойчивы при нормальных условиях и в присутствии органических кислот (уксусная и трифторуксусная, $\text{pH} < 7$), тогда как добавление небольших количеств основания (KOH , NH_4OH , $\text{pH} > 7.5$) приводит к снятию иминиевой группы с обратным получением сульфанил-κлозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$.

Таблица 2. Данные ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии для замещенных позиций в соединениях **1–5**

Группа	Me	Et	<i>i</i> -Pr	Ph	MePh
^1H					
NH_2	10.14	10.13	10.15	10.35	10.27
	9.11	9.04	9.01	9.91	9.88
R		2.62 (CH_2)	2.91 (CH)	7.78 (Ph)	7.70 (Ph)
	2.38 (CH_3)	1.18 (CH_3)	1.18 (CH_3)	7.66 (Ph)	7.32 (Ph)
				7.50 (Ph)	2.39 (CH_3)
^{13}C					
SC	199.0	204.4	208.6	194.9	194.2
R					146.4 (Ph)
				135.0 (Ph)	131.7 (Ph)
	26.8 (CH_3)	34.0 (CH_2)	39.9 (CH)	134.6 (Ph)	130.6 (Ph)
		12.6 (CH_3)	24.4 (CH_3)	130.0 (Ph)	128.3 (Ph)
				128.3 (Ph)	21.6 (CH_3)

Исследование структур. Структура анионов в соединениях **1** и **4** представлена на рис. 3. Соединение **1** кристаллизуется в орторомбической элементарной ячейке (пр. гр. $Pna2_1$), а соединение **4** — в моноклинной (пр. гр. Cc). Длины связи B–S составляют 1.903(5) и 1.896(3) Å для **1** и **4** соответственно и типичны для большинства S-замещенных *клозо*-боратов [31, 37–39]. Длины связи S–C

составляют 1.708(6) Å в анионе соединения **1** и 1.705(2) Å в анионе соединения **4**, что существенно короче среднего значения для одинарных связей S–C (1.819 Å) и близко к длине связи в других иминиевых солях, доступных в Кембриджской базе структурных данных [40, 41], что говорит о сопряжении связей S–C=N. Длины связи N=C составляют 1.276(7) и 1.308(3) Å для **1** и **4** соответствен-

**Рис. 2.** ИК-спектр соединения $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]$ в KBr.

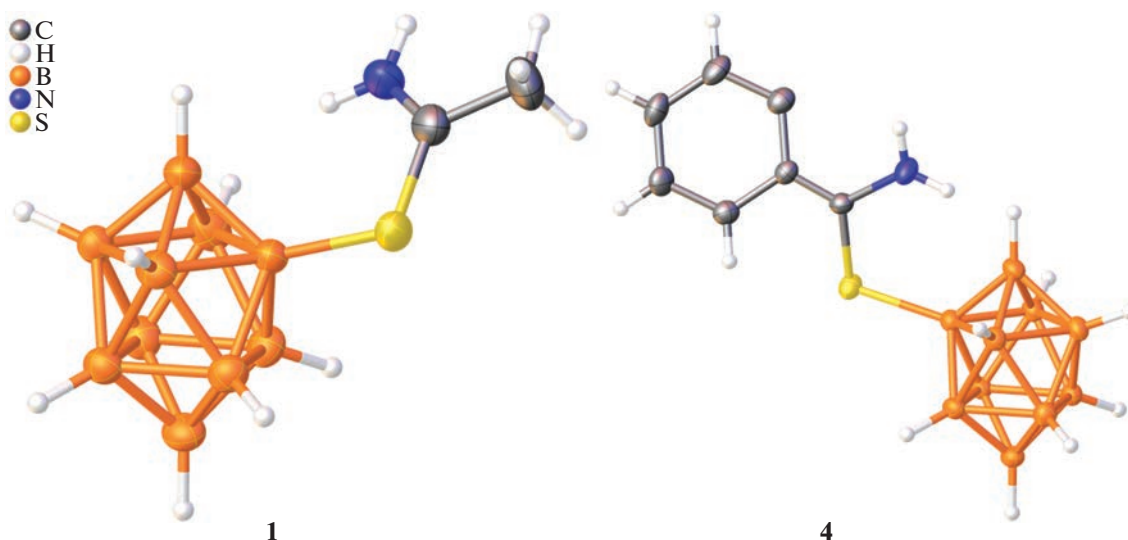


Рис. 3. Строение анионов **1** и **4** по данным PCA монокристаллов.

но, что также соотносится со значениями, полученными для тиюиминиевых производных. Углы SCN составляют $123.2(4)^\circ$ (**1**) и $122.5(2)^\circ$ (**4**).

Анализ поверхности Хиршфельда борных остовов $B_{10}H_9$ в анионах соединений **1** и **4** показывает наличие внутри- и межмолекулярных коротких контактов $NH...H(B)$ и $NH...B$, где расстояния между атомами меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (рис. 4). Расстояния $H...H$ и $H...B$ приведены в табл. 3. Подобные взаимодействия с производными *клозо*-боратных анионов наблюдались также для катиона Et_3NH^+ [37]. Белые пятна на поверхности борных остовов соответствуют контактам $CH...H/B$.

Связанные водородными связями $NH...H/B$ в зигзагообразные цепочки анионы соединений **1** и **4** расположены в каналах, состоящих из катионов тетрабутиламмония, параллельно оси *c* (рис. 5). Как показывает анализ поверхности Хиршфельда анионов, катионы тетрабутиламмония связаны с борными остовами за счет большого числа слабых контактов $CH...H/B$, на что указывает также упорядоченная структура склонного к разупорядоченности катиона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика введения защитной группы для сульфанильной группы в *клозо*-декаборат-

ном анионе $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ на основе получения иминиевых солей через взаимодействие исходного производного с различными нитрилами (CH_3CN , CH_3CH_2CN , $(CH_3)_2CHCN$, $PhCN$, $MePhCN$) в присутствии трифторуксусной кислоты. Исследование стабильности этих соединений показало, что данная защитная группа устойчива при нормальных условиях и в присутствии таких кислот, как уксусная и трифторуксусная, но является легко уходящей в присутствии оснований с обратным получением сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования (запись ЯМР-спектров, PCA) выполнены в центре коллективного пользования физическими методами исследования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00082).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 3. Длины внутри- (вн.) и межмолекулярных (меж.) водородных связей $NH...H/B$ в соединениях **1** и **4** (Å)

Соединение	$NH...H$ (вн.)	$NH...B$ (вн.)	$NH...H$ (меж.)	$NH...B$ (меж.)
1	2.2406(3)	2.487(6)	2.2031(3)	2.589(6)
4	2.2829(5)	2.455(3)	2.3461(2)	2.723(3)

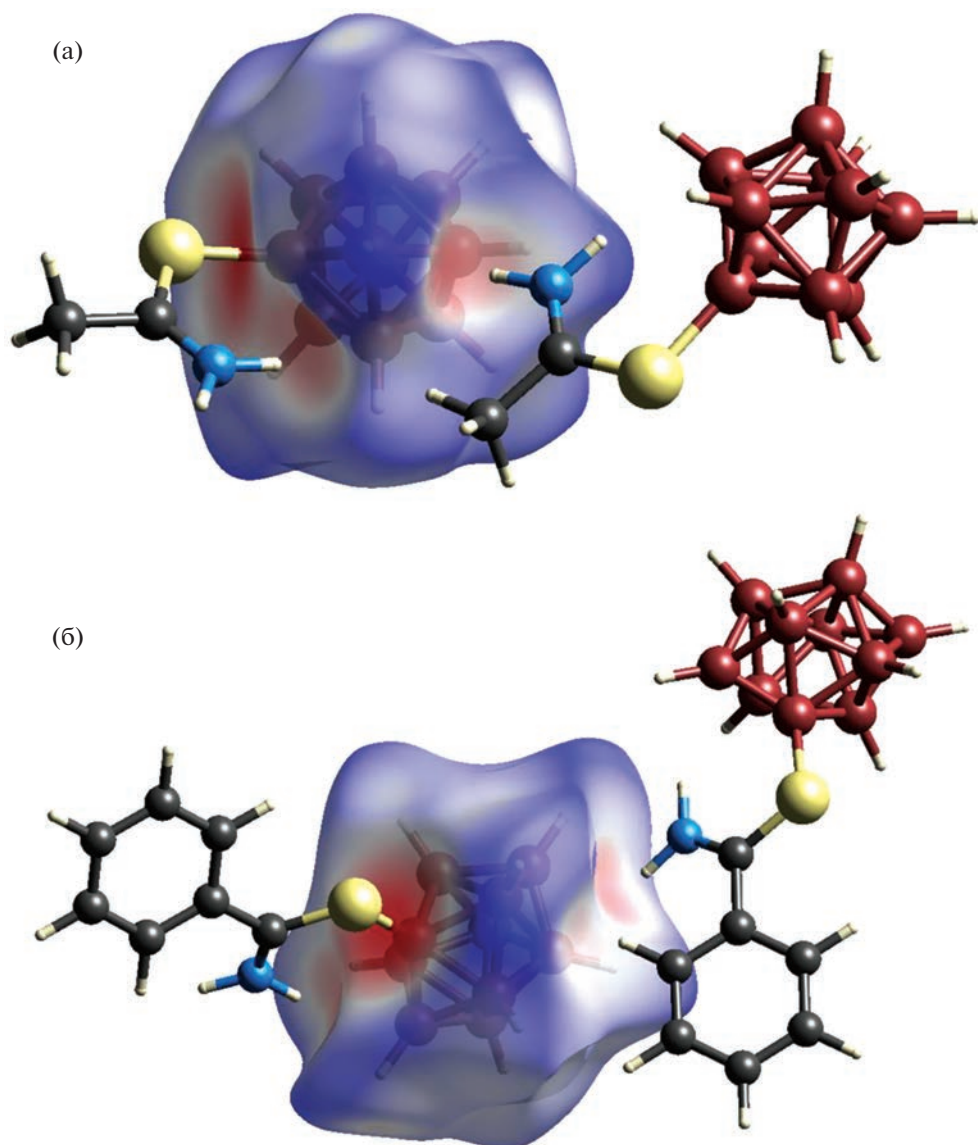


Рис. 4. Поверхности Хиршфеля борных остовов $B_{10}H_9$ в анионах соединений **1** (а) и **4** (б).

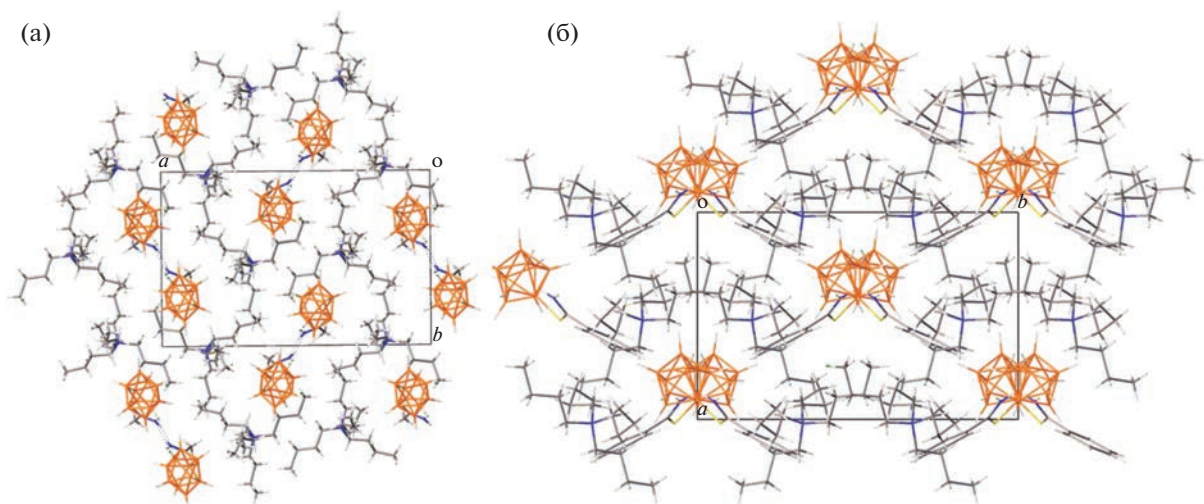


Рис. 5. Проекция структур **1** (а) и **4** (б) на плоскость ab .

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601487>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dash B.P., Satapathy R., Maguire J.A. et al.* // New J. Chem. 2011. V. 35. № 10. P. 1955. <https://doi.org/10.1039/c1nj20228f>
2. *Axtell J.C., Saleh L.M.A., Qian E.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 5. P. 2333. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02912>
3. *Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1537. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600848>
4. *Dash B.P., Satapathy R., Gaillard E.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6578. <https://doi.org/10.1021/ja101845m>
5. *Bae Y.S., Spokoyny A.M., Farha O.K. et al.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 20. P. 3478. <https://doi.org/10.1039/b927499e>
6. *Gao S., Zhu Y., Hosmane N.* // Boron-Based Compd. Potential Emerg. Appl. Med. 2018. P. 371. <https://doi.org/10.1002/9781119275602.ch3.4>
7. *Jankowiak A., Kanazawa J., Kaszynski P. et al.* // J. Organomet. Chem. 2013. V. 747. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.05.034>
8. *Goossens K., Lava K., Bielawski C.W. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 8. P. 4643. <https://doi.org/10.1021/cr400334b>
9. *Ali F., S Hosmane N., Zhu Y.* // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
10. *Matveev E.Y., Garaev T.M., Novikov S.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 670. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600533>
11. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
12. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Selivanov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 658. <https://doi.org/10.1134/S003602362360048X>
13. *Voinova V.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 295. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030190>
14. *Matveev E.Y., Retivov V.M., Razgonyayeva G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1549. <https://doi.org/10.1134/S0036023611100160>
15. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. № March. P. 119589. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
16. *Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al.* // Chempluschem. 2012. V. 77. № 12. P. 1075. <https://doi.org/10.1002/cplu.201200257>
17. *Neumolotov N.K., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1583. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600861>
18. *Ivanov S.V., Miller S.M., Anderson O.P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 16. P. 4694. <https://doi.org/10.1021/ja0296374>
19. *Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 38. P. 4552. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700620>
20. *Warneke J., Konieczka S.Z., Hou G.L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 11. P. 5903. <https://doi.org/10.1039/c8cp05313h>
21. *Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. № 6. P. 1144. <https://doi.org/10.1039/c2tc00547f>
22. *Kaszynski P., Ringstrand B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 22. P. 6576. <https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
23. *Voinova V.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 678. <https://doi.org/10.1134/S003602362360017X>
24. *Schelhaas M., Waldmann H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. № 18. P. 2056. <https://doi.org/10.1002/anie.199620561>
25. *Bols M., Pedersen C.M.* // Beilstein J. Org. Chem. 2017. V. 13. P. 93. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.12>
26. *Davies J.S., Higginbotham C.L., Tremeer E.J. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1992. № 22. P. 3043. <https://doi.org/10.1039/p19920003043>
27. *Dangerfield E.M., Plunkett C.H., Win-Mason A.L. et al.* // J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 16. P. 5470. <https://doi.org/10.1021/jo100004c>
28. *Reddy P.Y., Kondo S., Toru T.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 8. P. 2652. <https://doi.org/10.1021/jo962202c>
29. *Zeyssing B., Gosch C., Terfort A.* // Org. Lett. 2000. V. 2. № 13. P. 1843. <https://doi.org/10.1021/ol0058902>
30. *Greene T.W., Wuts P.G.M.* // Protection for the Thiol Group, in: Prot. Groups Org. Synth., John Wiley, 1999: pp. 454–493. <https://doi.org/10.1002/0471220574>
31. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035>
32. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA 2018 // n.d.
33. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
34. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
35. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
36. *Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. P. 1006. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
37. *Kubasov A.S., Golubev A.V., Bykov A.Y. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1241. P. 130591. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130591>
38. *Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2019. V. 25. № 10. P. 2616. <https://doi.org/10.1002/chem.201805392>
39. *Kultyshev R.G., Liu J., Meyers E.A. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 15. P. 3333. <https://doi.org/10.1021/ic000198o>
40. *Axhausen J., Ritter C., Lux K. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200419>
41. *Chang H.C., Hsu Y.C., Chen C.H. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 48. P. 20808. <https://doi.org/10.1039/c5dt03316k>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 535.37:553.663

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА
БРОМИДА ТЕЛЛУРА(IV) С *n*-ТОЛУИДИНИЕМ (HPT)₂TeBr₆ · H₂O© 2023 г. Б. В. Буквецкий^а, Т. В. Седакова^{а, *}, А. Г. Мирочник^а^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 20.06.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Синтезирован комплекс бромида теллура(IV) с *n*-толуидинием состава (HPT)₂TeBr₆ · H₂O, методом рентгеноструктурного анализа определена его кристаллическая структура, изучены спектрально-люминесцентные свойства. Проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств при 77 К ряда бромидных комплексов теллура(IV) с внешнесферными катионами: цезием, рубидием, тетраэтиламмонием и *n*-толуидинием. Рассмотрены электронные и геометрические аспекты, определяющие спектрально-люминесцентные свойства исследуемых бромидных комплексов теллура(IV). Для соединения (HPT)₂TeBr₆ · H₂O при 77 К характерна люминесценция в ближнем ИК-спектральном диапазоне, наблюдается существенный bathochromный сдвиг (>50 нм) максимума полосы люминесценции по сравнению с аналогами. На интенсивность люминесценции комплексных соединений влияет геометрическое строение (тип анионной подрешетки, строение и степень искажения координационного полиэдра *s*²-иона). Искажение координационного полиэдра и наличие развитой системы водородных связей обуславливают минимальную интенсивность люминесценции исследуемого комплекса (HPT)₂TeBr₆ · H₂O в ряду исследуемых бромидных соединений теллура(IV).

Ключевые слова: теллур(IV), комплексы, перовскиты, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X2360130X, **EDN:** HUCMFV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке эффективных полупроводниковых фотоэлектрических модулей на основе перовскитоподобных галогенидных гибридных комплексов Ti(IV), Hf(IV), Zr(IV), Pd(IV), Pb(II), Sn(IV), Te(IV), Sb(III) и Bi(III) [1–5]. К подобному классу соединений относятся комплексные соединения теллура(IV) состава A₂TeHal₆, где A – органический или неорганический катион, Hal = Cl, Br, I [6–9]. Интенсивно люминесцирующие соединения *s*²-ионов перспективны для получения функциональных оптических материалов [10–16]. Соединения *s*²-ионов (Te⁴⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ и др.) являются эффективными катодо- и рентгенолюминофорами, а также используются как допанты при производстве люминесцентных ламп [10, 13, 17–19].

Следует отметить, что число работ, посвященных люминесцентным свойствам соединений Te(IV), ограничено [12, 20–25]. В работах [11, 26] показано, что люминесценция комплексных соединений теллура(IV) определяется не чисто электронными переходами *p* → *s* иона Te(IV), важный

вклад в люминесцентные процессы вносят *p*-атомные орбитали галогенид-ионов.

Анализ литературных данных показал, что в отличие от галогенидных комплексных соединений сурьмы(III) и висмута(III), для которых обнаружено большое многообразие типов анионных подрешеток, таких как изолированные октаэдры, димеры, тетрамерные полианионы, одномерные и двумерные бесконечные цепи [27], для большинства галогенидных соединений теллура(IV) характерно островное октаэдрическое строение анионной подрешетки с минимальными искажениями координационного полиэдра иона теллура(IV) [12, 28–37]. Интенсивность люминесценции комплексов *s*²-ионов зависит от их геометрического и электронного строения, поэтому актуальным является установление взаимосвязи люминесцентных и структурных характеристик соединений.

Работа является продолжением исследований взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств перовскитоподобных галогенидных комплексов теллура(IV) [11, 26, 28–30, 32, 33, 38, 39]. Синтезирован комплекс бромида теллура(IV) с *n*-толуидинием состава (HPT)₂TeBr₆ · H₂O, определена его кристаллическая структура и изуче-

ны спектрально-люминесцентные свойства. Для выявления взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств проведен сравнительный анализ структурных и спектрально-люминесцентных характеристик комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ряда ранее исследованных соединений бромидов теллура(IV) состава $(\text{A})_2\text{TeBr}_6$, где А — внешне-сферный катион: Cs^+ , Rb^+ , тетраэтиламмоний $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ [25, 40, 41].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс бромидов теллура(IV) с *n*-толуидинием $(\text{H}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)^+)$, $(\text{HPT})^+$ состава $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали взаимодействием свежеприготовленных растворов TeO_2 (Merck, 99.9+) и *n*-толуидина (Acros Organics, 99%, crystalline molten mass). Навеску TeO_2 растворяли при нагревании в концентрированной кислоте HBr (НеваРе-актив, 40%, ч.), а навеску *n*-толуидина — в этиловом спирте (Константа-Фарм М, 95%). Реакционную смесь упаривали на водяной бане и оставляли кристаллизаться при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Комплексы Cs_2TeBr_6 , Rb_2TeBr_6 , $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ синтезировали по методикам [25, 40, 41].

Элементный анализ полученных соединений на содержание С, Н, N и Br проводили по известным методикам: С, Н, N определяли полумикрометодом, содержание бромидов — титриметрически методом Фольгарда [42, 43].

	С	Н	N	Br
Найдено, %:	19.67;	2.45;	3.48;	57.35.
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\text{TeBr}_6$				
вычислено, %:	19.95;	2.61;	3.33;	57.01.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции при 77 К регистрировали на спектрофлуориметре RF-5301 Shimadzu.

Для рентгеноструктурного исследования соединения $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ использовали изометричный монокристалл естественной огранки красно-коричневого цвета. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарных ячеек и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проводили по известным программам [44]. Структуры были определены прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по стандартным программам [45, 46]. Положения атомов водорода катионов *n*-толуидиния, выявленные в синтезах электронной плотности, принципиальной новизны не определили, поэтому в

дальнейшем использовали геометрически рассчитанные и уточненные по модели “наездника”.

Основные кристаллографические параметры соединения $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения модели атомной структуры методом наименьших квадратов приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы — в табл. 2. Координаты базисных атомов комплекса, их тепловые параметры и геометрические параметры водородных связей можно найти в CIF-файле настоящей работы.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 2265053, откуда может быть свободно получен на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой красно-коричневые кристаллы, нерастворимые в H_2O и неполярных органических растворителях и растворимые в полярных органических средах.

Комплекс $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет кристаллическую структуру островного типа, основа которой состоит из слоев обособленных октаэдрических анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и расположенных между ними катионов *n*-толуидиния $(\text{HPT})^+$ (рис. 1). Центральные атомы двух кристаллографически независимых октаэдров $\text{Te}(1)$ и $\text{Te}(2)$ занимают позиции двух центров симметрии: $(0.5\ 0\ 0)$ и $(0\ 0.5\ 0)$ соответственно. При этом оба базисных октаэдра, размноженные трансляциями в направлении $[010]$, выстраиваются в цепочки только из одного октаэдра ($\text{Te}(1)$ или $\text{Te}(2)$) строго в плоскостях, параллельных (001) . Таким образом, одноименные цепочки из октаэдров $\text{Te}(1)$ и $\text{Te}(2)$, размноженные чередованием в направлении кристаллографической оси *a*, обуславливают шахматный порядок размещения таких октаэдров в слоях на уровнях *c* и *c*/2.

Вместе с тем слоистость структуры кристаллов $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ хорошо подчеркивается расположением в межслойном пространстве из октаэдров Te обоих кристаллографически независимых катионов $(\text{HPT})^+$ (рис. 1). Размноженные трансляциями в плоскости, параллельной (001) , катионы попарно и с поворотом на 180° вокруг направления кристаллографической оси *a* выделяют плотно заселенное пространство между слоями из октаэдров Te . Группы NH_3 катионов $(\text{HPT})^+$ посредством образования водородных связей типа $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Br}$ с тройками Te -октаэдров с обеих сторон бромотеллуратного слоя прочно удерживают анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ в слое. При этом, если группа $\text{N}(1)\text{H}_3$ связывает тройку Te -октаэдров непосредственно всеми тремя контактами с лигандами Br (рис. 2а), то

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Br}_6\text{N}_2\text{OTe}$
Молекулярная масса	841.39
T , К	717.22(2)
Излучение (длина волны, Å)	MoK_α (0.71073)
Пр. гр.	$P2_1/c$
a , Å	13.5762(6)
b , Å	7.4811(3)
c , Å	24.618(1)
β , град	98.793(2)
V , Å ³	2470.9(2)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.262
m , мм ⁻¹	10.912
$F(000)$	1560
Размер кристалла, мм ³	$0.350 \times 0.220 \times 0.210$
Область сбора данных по q	$2.426^\circ - 30.811^\circ$
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 19, -10 \leq k \leq 9, -31 \leq l \leq 35$
Измерено отражений	28 263
Независимых отражений	7678 [$R(\text{int}) = 0.0282$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4896
Поглощение	По естественной границе
Комплектность по q до 25.242	99.9%
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Переменных уточнения	225
S	1.026
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0275, wR_2 = 0.0537$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0621, wR_2 = 0.0608$
Коэффициент экстинкции	0.00028(5)
Ост. эл. плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0.655 и -0.541

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Te(1)–Br(1)	2.6887(4)	Br(1)Te(1)Br(3)	89.58(1)
Te(1)–Br(2)	2.6892(3)	Br(2)#1Te(1)Br(3)	88.21(1)
Te(1)–Br(3)	2.7025(3)	Br(2)Te(1)Br(3)	91.79(1)
Te(2)–Br(21)	2.6886(4)	Br(1)Te(1)Br(3)#1	90.42(1)
Te(2)–Br(22)	2.6972(3)	Br(23)#2Te(2)Br(21)	90.58(1)
Te(2)–Br(23)	2.6869(3)	Br(23)Te(2)Br(21)	89.42(1)
C(3)–N(1)	1.481(4)	Br(23)#2Te(2)Br(22)	89.93(1)
C(6)–C(7)	1.534(6)	Br(23)Te(2)Br(22)	90.07(1)
C(23)–N(21)	1.472(4)	Br(21)#2Te(2)Br(22)	90.19(1)
C(26)–C(27)	1.508(6)	Br(21)Te(2)Br(22)	89.81(1)

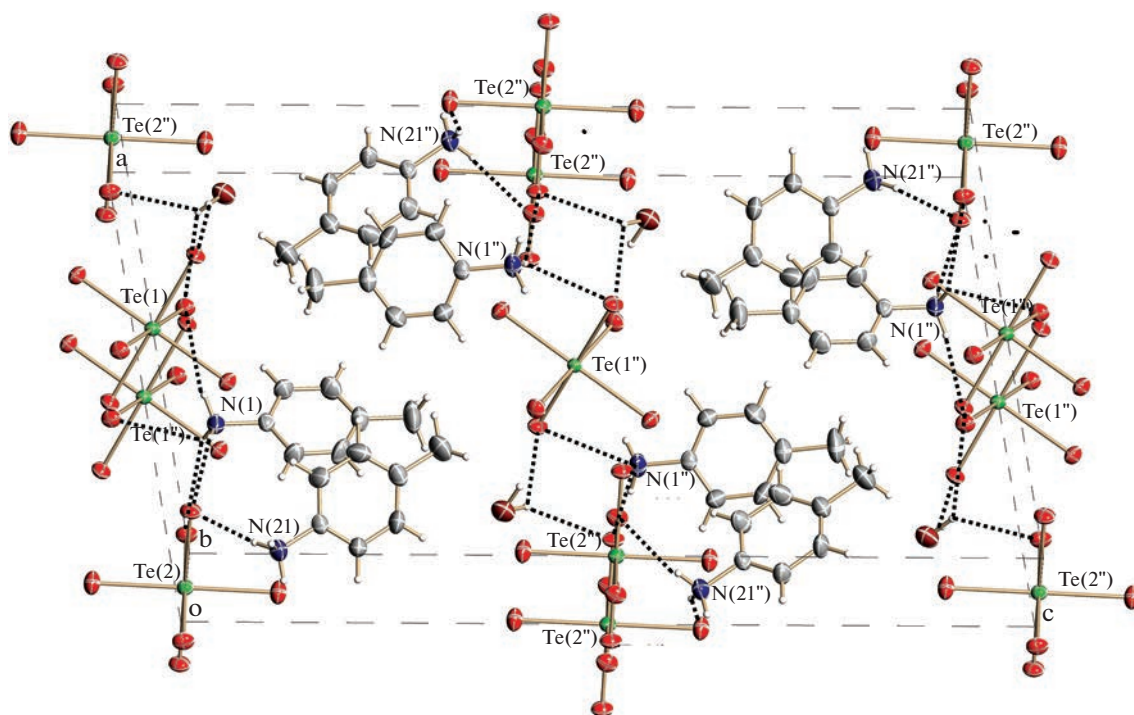


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

группа $\text{N}(2)\text{H}_3$ своим третьим контактом делает это посредством молекулы воды с расстояниями $\text{N}(2)–\text{O}$ 2.721(3) Å и $\text{H}(21\text{C})–\text{O}$ 1.835 Å и углом $\text{OH}(21\text{C})\text{N}(21)$ 174° (рис. 26). На рис. 26 хорошо видно, что сама молекула воды обеими водородными связями замыкается на атомы брома соседних анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ от “своей” тройки Те-октаэдров. Параметры водородной связи $\text{O}–\text{H}(31) \dots \text{Br}(2)$ удержания комплекса (третьего контакта от $\text{N}(2)\text{H}_3$ -группы) молекулой воды составляют: расстояния $\text{O}–\text{Br}(2)$ 3.453(3) Å, $\text{O}–\text{H}(31)$ 0.87(2) Å, угол $\text{OH}(31)\text{Br}(2)$ 166(2)°.

Вторая водородная связь базисной молекулы воды направлена в сторону бифуркатного состояния водородной связи между направлениями на атомы $\text{Br}(3)$ и $\text{Br}(23)$ как акцепторы такой связи. Параметры бифуркации водородной связи составляют для $\text{O}–\text{H}(32) \dots \text{Br}(3)$: расстояния $\text{O}–\text{Br}(3)$ 3.532(3) Å, $\text{O}–\text{H}(32)$ 0.94(2) Å, угол $\text{OH}(32)\text{Br}(3)$ 133(2)°; для $\text{O}–\text{H}(32) \dots \text{Br}(23)$: расстояния $\text{O}–\text{Br}(23)$ 3.553(3) Å, $\text{O}–\text{H}(32)$ 0.94(2) Å, угол $\text{OH}(32)\text{Br}(23)$ 123(2)°. Следует отметить, что катионы толуидиния со стороны CH_3 -групп взаимодействуют с близлежащим слоем анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ уже только посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия. Таким образом, NH_3 -группы обоих кристаллографически независимых катионов $(\text{HPT})^+$ вследствие образования хорошо развитой густой сетки водородных связей типа $\text{N}–\text{H} \dots \text{Br}$ с тройками Те-ок-

таэдров от обеих сторон бромотеллуридного слоя прочно удерживают их в слое.

Общий анализ состояния геометрии октаэдров $\text{Te}(1)$ и $\text{Te}(2)$ показывает, что на каждый атом Br замыкаются две водородные связи, а в целом на каждый кристаллографически независимый анион $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ воздействуют двенадцать водородных связей. Такое окружение в сочетании с совпадающими позициями центральных атомов теллура(IV) с центрами симметрий обуславливает достаточно ровное октаэдрическое окружение теллура(IV) с расстояниями $\text{Te}–\text{Br}$ 2.69–2.70 Å и валентными углами BrTeBr 88.2°–91.8°.

Для исследуемого комплекса теллура(IV) с *n*-толуидинием $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерно отсутствие люминесценции при 300 К. Спектр возбуждения люминесценции комплекса при 77 К представляет собой дублет с максимумами при 380 и 490 нм, соответствующими электронным переходам $^3\text{P}_1 \leftarrow ^1\text{S}_0$ и $^3\text{P}_2 \leftarrow ^1\text{S}_0$ иона теллура(IV) (рис. 3, кривая 1), а спектр люминесценции – широкую диффузную полосу с максимумом при 740 нм (рис. 3, кривая 2), соответствующую переходу $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ иона теллура(IV) (полоса А). Так, для комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77 К характерна люминесценция в ближнем ИК-спектральном диапазоне.

Для выявления взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств проведен сравнительный анализ структурных и спектрально-люминесцентных характеристик исследуемого ком-

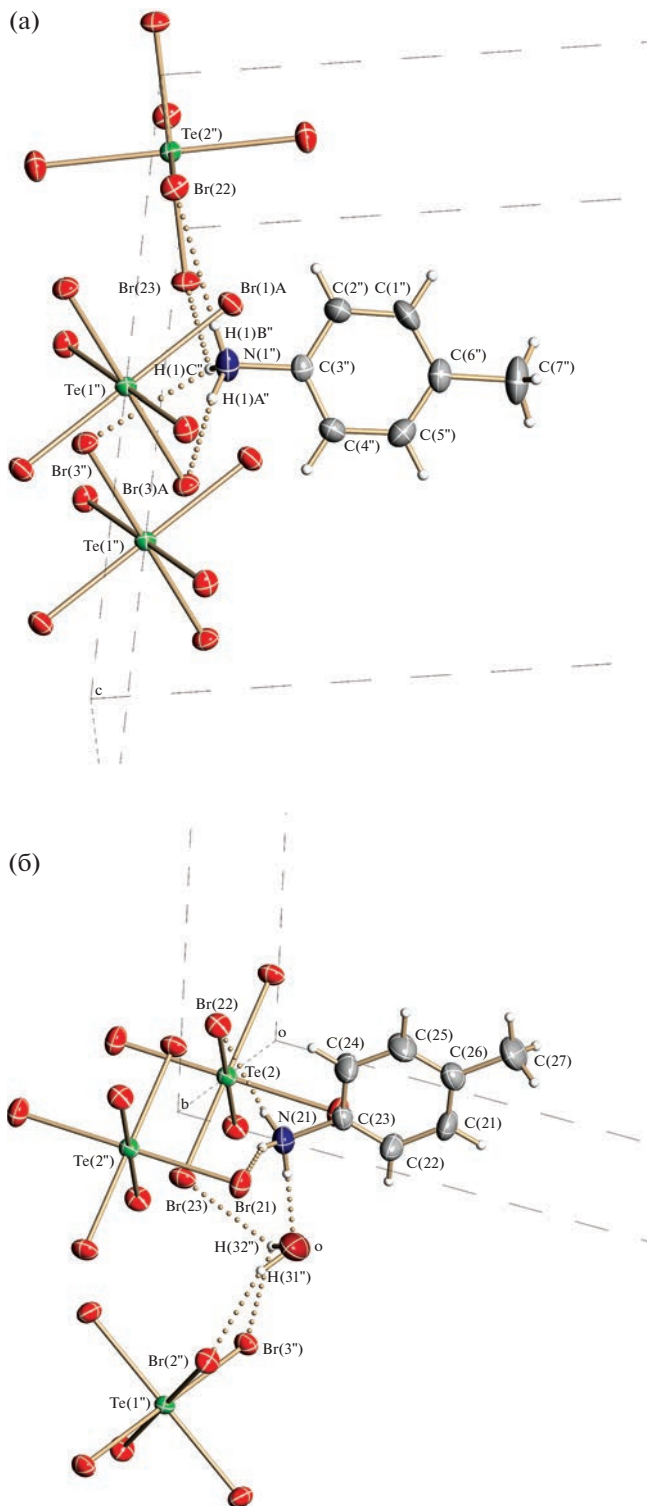


Рис. 2. Система водородных связей, образованная анионом $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ с первым (а) и вторым (б) кристаллографически независимыми катионами *p*-толуидиния $(\text{HPT})^+$ в комплексе $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

плекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ряда изученных нами ранее комплексных соединений бромидов теллура(IV) с внешнесферными катионами состава

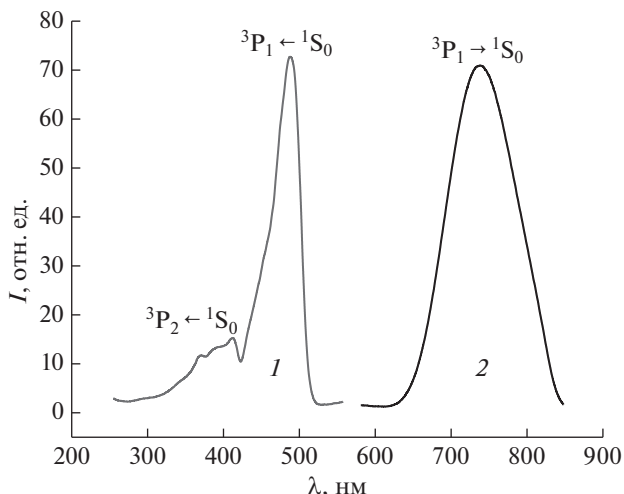


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (1, $\lambda_{\text{люм}} = 740 \text{ nm}$) и люминесценции (2, $\lambda_{\text{возб}} = 490 \text{ nm}$) $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77 К.

Cs_2TeBr_6 , Rb_2TeBr_6 , $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ [25, 40, 41] (табл. 3). Среди комплексов, представленных в табл. 3, максимальной интенсивностью люминесценции при 77 К обладает Cs_2TeBr_6 , минимальной – $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при переходе от Cs_2TeBr_6 к $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ интенсивность люминесценции при 77 К уменьшается в 6 раз. Для исследуемого комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерен существенный bathochromный сдвиг ($>50 \text{ nm}$) максимума полосы люминесценции по сравнению с аналогами (табл. 3).

Сопоставление спектрально-люминесцентных и структурных данных показало, что соединения Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 с идеальным строением координационного полиэдра теллура(IV) обладают высокой интенсивностью люминесценции при 77 К (табл. 3) в ряду исследуемых комплексов. Действительно, в координационном полиэдре теллура(IV) имеется только один кристаллографически независимый тип связей $\text{Te}-\text{Br}$ ($\Delta R = 0 \text{ Å}$) (табл. 3), длина которых для Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 составляет 2.695 и 2.689 Å соответственно, а величины всех валентных углов BrTeBr соответствуют идеальному значению 90° [47, 48] (табл. 3).

С другой стороны, увеличение степени искажения координационных полиэдров теллура(IV) в комплексах $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ и $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ коррелирует с уменьшением интенсивности люминесценции и bathochromным сдвигом ее полосы при 77 К (табл. 3). Действительно, в координационном полиэдре теллура(IV) комплекса $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ имеются три кристаллографически независимые связи $\text{Te}-\text{Br}$ ($\Delta R = 0.003 \text{ Å}$), равные 2.704, 2.705 и 2.707 Å, максимальное отклонение валентных углов BrTeBr от соответствующего идеального значения

Таблица 3. Структурные и спектрально-люминесцентные характеристики комплексов бромидов теллура(IV) при 77 К

Соединение	R^* , Å	ΔR^{**} , Å	$\Delta \angle^{***}$, град	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	I , отн. ед.
Cs_2TeBr_6	2.695 [37]	0 [37]	0 [37]	500	690	5.7
Rb_2TeBr_6	2.689 [47]	0 [47]	0 [47]	505	675	3.4
$((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$	2.704–2.707 [29]	0.003 [29]	0.88 [29]	480	690	2.9
$(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.690–2.700	0.010	3.60	490	740	1.0

Примечание. R^* — длина связи $\text{Te}-\text{Hal}$; ΔR^{**} — разница между самой длинной и самой короткой связью $\text{Te}-\text{Hal}$; $\Delta \angle^{***}$ — максимальное отклонение углов от соответствующих идеальных значений.

90° составляет 0.88° [29] (табл. 3). Основу кристаллической структуры соединения $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ составляют обособленные комплексные анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и катионы тетраэтиламония $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})^+$, которые за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий выстраиваются в трехмерный каркас [29]. В отличие от комплекса $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$, в котором анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и катионы $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})^+$ связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, для структуры исследуемого комплекса с *n*-толуидинием, обладающего минимальной интенсивностью люминесценции в ряду бромидных комплексов теллура(IV), характерно наличие хорошо развитой системы водородных связей (рис. 1).

Как было отмечено ранее, на интенсивность люминесценции комплексных соединений s^2 -ионов влияет геометрическое строение (тип анионной подрешетки, строение и степень искажения координационного полиэдра s^2 -иона) [12, 30, 31].

Известно, что на искажение координационного полиэдра s^2 -иона влияет положение неподеленной электронной пары s^2 -иона [27, 48, 49]. При фотовозбуждении s^2 -ион переходит из основного в возбужденное состояние, характеризующееся более высокой симметрией [21–24, 50]. Логично предположить, что чем меньше искажено окружение s^2 -иона в основном состоянии, тем меньше энергии электронного возбуждения будет тратиться на реорганизацию структуры при переходе в возбужденное состояние (минимальные безызлучательные потери энергии электронного возбуждения обуславливают высокую интенсивность люминесценции).

Действительно, среди рассматриваемых в данной работе комплексов бромидов Te(IV) соединения Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 с идеальным строением координационного полиэдра характеризуются высокой интенсивностью люминесценции и отсутствием диссипации энергии электронного возбуждения по анионной подрешетке (табл. 3). С другой стороны, искажение координационного полиэдра и наличие развитой системы водородных связей обуславливает минимальную интенсивность люминесценции исследуемого комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ряду исследуемых бромидных соединений теллура(IV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован комплекс бромид теллура(IV) с *n*-толуидинием $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, методом рентгеноструктурного анализа определена его кристаллическая структура, изучены спектрально-люминесцентные свойства. Для соединения $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77 К характерна люминесценция в ближнем ИК-спектральном диапазоне. Проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств при 77 К ряда бромидных комплексов теллура(IV) с внешнесферными катионами: цезием, рубидием, тетраэтиламонием и *n*-толуидинием. Рассмотрены электронные и геометрические аспекты, определяющие спектрально-люминесцентные свойства исследуемых бромидных комплексов теллура(IV). Для исследуе-

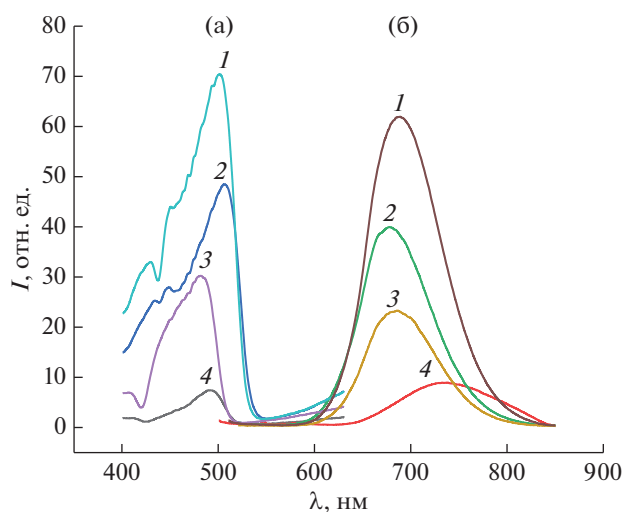


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) комплексов бромидов теллура(IV) при 77 К: Cs_2TeBr_6 (1а, $\lambda_{\text{люм}} = 690$ нм; 1б, $\lambda_{\text{возб}} = 500$ нм); Rb_2TeBr_6 (2а, $\lambda_{\text{люм}} = 675$ нм; 2б, $\lambda_{\text{возб}} = 505$ нм); $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ (3а, $\lambda_{\text{люм}} = 690$ нм; 3б, $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм); $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4а, $\lambda_{\text{люм}} = 740$ нм; 4б, $\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм).

мого комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерен существенный bathochромный сдвиг (>50 нм) максимума полосы люминесценции по сравнению с аналогами. Среди рассматриваемых в настоящей работе комплексов бромидов $\text{Te}(\text{IV})$ соединения Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 с идеальным строением координационного полиэдра характеризуются высокой интенсивностью люминесценции вследствие уменьшения диссипации энергии электронного возбуждения по анионной подрешетке. С другой стороны, искажение координационного полиэдра и наличие системы водородных связей обуславливают минимальную интенсивность люминесценции исследуемого комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ряду бромидных соединений теллура(IV).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер государственного задания FWFN(0205)-2023-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maughan A.E., Ganose A.M., Bordelon M.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 8453. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03207>
2. Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. // Nature. 2013. V. 501. P. 395. <https://doi.org/10.1038/nature12509>
3. Benin B.M., Dirin D.N., Morad V. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. V. 57. P. 11329. <https://doi.org/10.1002/anie.201806452>
4. Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T. // Monatsh. Chem. 2017. V. 148. P. 795. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>
5. Cai Y., Xie W., Ding H. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 7740. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02013>
6. Si S., Guo X., Gan W. et al. // J. Lumin. 2022. V. 251. P. 119212. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119212>
7. Li X., Wang Z., Sun H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 633. P. 808. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.132>
8. Mahmood Q., Alhossainy M.H., Rashide M.S. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2021. V. 266. P. 115064. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115064>
9. Fizer M., Slivka M., Sidey V. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1235. P. 130227. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130227>
10. Wang Z.-P., Wang J.-Y., Li J.-R. et al. // Chem. Commun. 2015. V. 15. P. 3094. <https://doi.org/10.1039/C4CC08825E>
11. Vovna V.I., Dotsenko A.A., Korochentsev V.V. et al. // J. Mol. Struct. 2015. V. 1091. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.068>
12. Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Опт. спектроскопия. 2015. Т. 119. № 1. С. 57.
13. He J., Zeller M., Hunter A.D., Xu Zt. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 3. P. 1553. <https://doi.org/10.1021/ja2073559>
14. Strasser A., Vogler A. // J. Photochem. Photobiol., A. 2004. V. 165. № 1–3. P. 115. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.007>
15. Strasser A., Vogler A. // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. № 4. P. 528. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2003.12.039>
16. Degen J., Diehl M., Schmidtke H.H. // Mol. Phys. 1993. V. 78. № 1. P. 103. <https://doi.org/10.1080/00268979300100101>
17. Nagpal J.S., Godbole S.V., Varadharajan G. et al. // Radiat. Prot. Dosim. 1998. V. 80. № 4. P. 417. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032562>
18. Blasse G. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. № 2–3. P. 160. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)80188-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80188-8)
19. Blasse G. // Rev. Inorg. Chem. 1983. V. 5. № 4. P. 319.
20. Nikol H., Vogler A. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 7. P. 1072. <https://doi.org/10.1021/ic00059a006>
21. Wernicke R., Kupka H., Ensslin W. et al. // Chem. Phys. 1980. V. 47. № 2. P. 235. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85009-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85009-9)
22. Schmidtke H.H., Diehl M., Degen J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 9. P. 3605. <https://doi.org/10.1021/j100188a011>
23. Kinkely H., Vogler A. // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.10.010>
24. Drummen P.J.H., Donker H., Smit W.M.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. № 5. P. 460. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87296-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)87296-8)
25. Blasse G., Dirksen G.J., Abriel W. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 136. № 5. P. 460. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)80287-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)80287-7)
26. Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 10. P. 6796. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00250>
27. Sobczyk L., Jakubas R., Zaleski J. // Polish. J. Chem. 1997. V. 71. № 3. P. 265.
28. Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Ко-орд. химия. 2010. Т. 36. № 9. С. 658.
29. Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 251.
30. Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Опт. спектроскопия. 2011. Т. 110. № 3. С. 454.
31. Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Опт. спектроскопия. 2008. Т. 105. № 4. С. 584.
32. Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53. № 1. С. 320.
33. Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Ко-орд. химия. 2012. Т. 38. № 2. С. 112.

34. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 582.
35. Waskowska A., Janczak J., Czaplak Z. // J. Alloys Compd. 1993. V. 196. № 1–2. P. 255.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90605-M](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90605-M)
36. Das A.K., Brown I.D. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. P. 939.
37. Engel G. // Z. Kristallogr. 1977. V. 144. P. 341.
38. Dotsenko A.A., Shcheka O.L., Vovna V.I. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1109. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.067>
39. Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 65. № 10. P. 2393.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-1168-z>
40. Седякова Т.В., Мирочник А.Г. // Опт. спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 280.
41. Седякова Т.В., Мирочник А.Г. // Опт. спектроскопия. 2020. Т. 128. № 10. С. 1456.
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.10.50014.8-20>
42. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
43. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. литер, 1956. 618 с.
44. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, 1998.
45. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, 1998.
46. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
47. Abriel W., Ihringer J. // J. Solid State Chem. 1984. V. 52. P. 274.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90010-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90010-0)
48. Волкова Л.М., Удовенко А.А. Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1988. С. 46.
49. Abriel W. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1986. V. 42. P. 449.
<https://doi.org/10.1107/S0108768186097896>
50. Stufkens D.J. // Rec. Trav. Chim. 1970. V. 89. № 11. P. 1185.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОГАФНАТОВ ЛАНТАНА И САМАРИЯ

© 2023 г. П. Г. Гагарин^а*, А. В. Гуськов^а, В. Н. Гуськов^а, А. В. Хорошилов^а, К. С. Гавричев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gagarin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 16.08.2023 г.

Выполнены синтез и идентификация цирконатогафнатов лантана и самария структурного типа пироксена. В интервале температур 310–1380 К измерена теплоемкость полученных образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. С помощью высокотемпературной дифрактометрии определены температурные зависимости параметров кубических решеток и оценены коэффициенты термического расширения в интервале 298–1273 К. Методом лазерной вспышки измерена температуропроводность образцов и проведен расчет температурных зависимостей теплопроводности с учетом пористости образцов.

Ключевые слова: цирконатогафнаты, теплоемкость, термическое расширение, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0044457X23601293, **EDN:** RNATDF

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десятилетий ведется активный поиск новых высокотемпературных коррозионно-стойких теплозащитных материалов для газотурбинных установок и двигателей внутреннего сгорания [1–4]. Одними из наиболее перспективных материалов признаны цирконаты и гафнаты лантаноидов структурного типа пироксена [5–7]. В отличие от стабилизированного иттрием диоксида циркония YSZ, температурный предел применения которого составляет ~1200°C [1], пироксены общей формулы $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) не имеют структурных переходов в области существования вплоть до температур ~1800–2400°C [8, 9], а также характеризуются высокой коррозионной стойкостью в первую очередь по отношению к оксидам группы CMAS (оксиды кальция, магния, алюминия и кремния), которые представляют наибольшую опасность для высокотемпературных защитных покрытий [10–13]. Цирконаты имеют более низкую теплопроводность (~1.0–1.6 Вт/(м К)), чем стабилизированный иттрием диоксид циркония YSZ (~2.5 Вт/(м К)) [5, 14–16]. Гафнаты менее изучены, однако для гафната лантана приводится значение теплопроводности 1.3 Вт/(м К) при 1000°C [7], что также меньше, чем для YSZ. Теплопроводность и коэффициенты теплового расширения (КТР) цирконата лантана со структурой пироксена, в котором лантан был частично или полностью замещен неодимом, евро-

пием или гадолинием, изучены методом лазерной вспышки в работе [17]. Замена лантана в $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на эти лантаноиды приводит к понижению теплопроводности как при полном, так и при частичном замещении. Коэффициенты термического расширения при полной замене лантана на неодим, европий и гадолиний, по данным дилатометрии, оказались несколько выше (до $\sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), чем у цирконата лантана, но при частичной замене лантана на другие лантаноиды (15 и 30 ат. %) значительных изменений КТР не обнаружено. Термическое расширение цирконатов и гафнатов лантаноидов структурного типа пироксена исследовали методом высокотемпературной дифракции в [18, 19]. Установлено, что в области температур 298–1500 К относительные коэффициенты термического расширения возрастают, за исключением гафната самария, однако авторы оценивают достоверность метода в $\pm 5\%$. При этом наименьшие КТР наблюдали для соединений лантана, а максимальные — для соединений гадолиния. Нами исследовано термическое расширение гафнатов лантана, неодима, самария, европия, гадолиния и тербия методом высокотемпературной дифракции в интервале 298–1273 К и измерена молярная теплоемкость методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 300–1350 К [20–25]. Показано, что относительные коэффициенты линейного термического расширения увеличиваются в ряду $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,

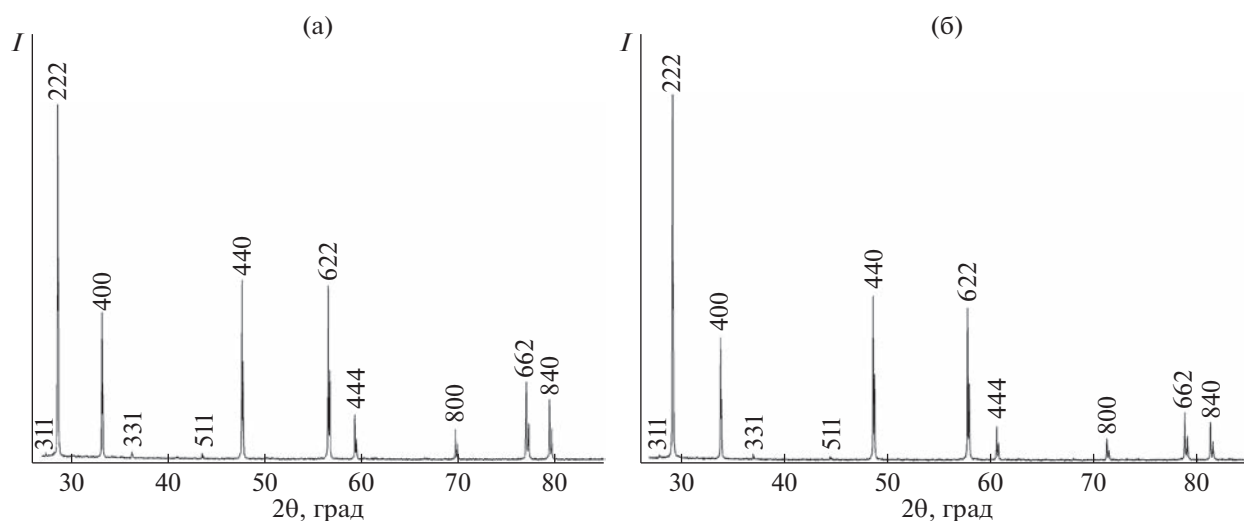


Рис. 1. Дифрактограммы: а – $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$, $a = 10.787 \text{ \AA}$; б – $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$, $a = 10.579 \text{ \AA}$, структурный тип пироклора $Fd\bar{3}m$.

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ от 10 до $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 1273 K . Термодинамические функции цирконатов приведены в работе [26]. В рядах цирконатов и гафнатов лантаноидов основные физико-химические свойства (теплоемкость, КТР, теплопроводность и др.) изменяются дискретно. Изучение взаимных твердых растворов открывает путь к созданию материалов с заданными свойствами с плавным регулированием целевых параметров. Ранее нами были исследованы термодинамические свойства твердых растворов $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$, $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ и $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$ и показано, что параметры структуры и их термодинамические свойства подчиняются правилу аддитивности [27]. Свойства твердых растворов типа $\text{Ln}_2\text{ZrHfO}_7$ в литературе не описаны, имеется лишь информация о синтезе $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$, $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ [28–30] и изучении фи-

зико-химических свойств керамик в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ [31].

Цель настоящей работы – изучение термического расширения, теплоемкости и теплопроводности цирконатогафнатов лантана и самария структурного типа пироклора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цирконатогафнаты лантана и самария получали методом обратного осаждения. Исходными веществами служили сесквиоксиды лантана и самария (99.99 мас. %), оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.99 мас. %) и диоксид гафния (99.99 мас. %) производства ООО “Ланхит”, соляная кислота (35–38 мас. % HCl , ос. ч.) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH) производства ООО “Химмед”. Синтез, идентификация образцов, измерения теплоемкости методом дифференциальной сканиру-

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры синтезированных цирконатогафнатов лантана и самария и данные [34] для пироклоров $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$; $\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$

Соединение	a , Å	Источник
$\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$	10.787(1)	Наши данные
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.7997(3) 10.801(9)	PDF 01-070-5602, наши данные [26]
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	10.7728(3) 10.774	PDF 01-078-5592, наши данные [20]
$\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$	10.579(1)	Наши данные
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.5789(3) 10577(3)	PDF 01-075-8266, наши данные [26]
$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	10.5663(3) 10.580	PDF 01-075-8273, наши данные [22]

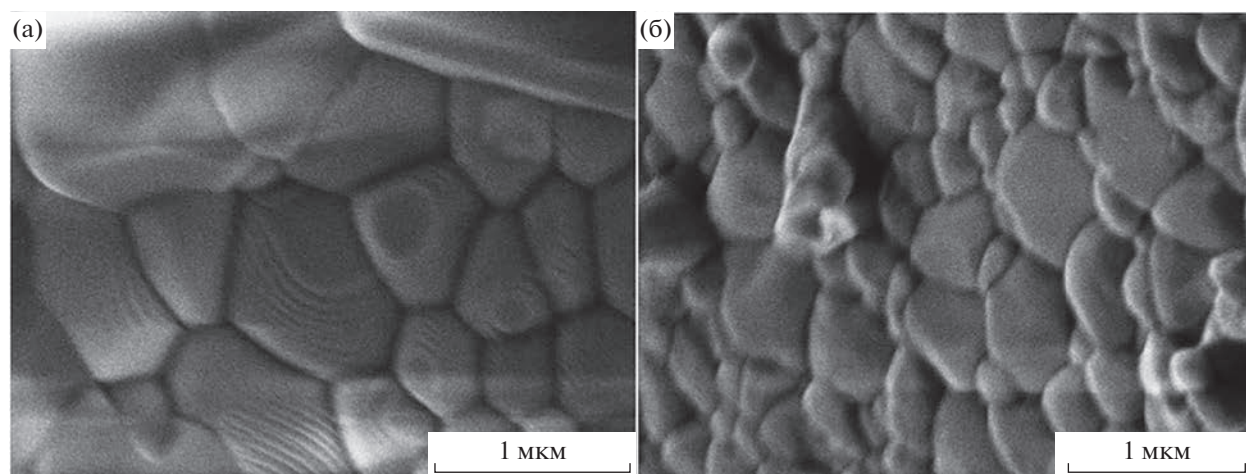


Рис. 2. Морфология образцов цирконатагафнатов лантана (а) и самария (б).

ющей калориметрии и термического расширения методом высокотемпературной рентгеновской дифракции описаны в работах [24, 32]. Окончательное прокаливание образцов для улучшения кристаллической структуры проводили при 1550°C в течение 4 ч. По данным химического анализа (вскрытие керамик и анализ методом ICP, оптический спектрометр с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientifici CAPXP, США), синтезированные образцы имели состав $\text{La}_{1.990}\text{Zr}_{1.006}\text{Hf}_{1.003}\text{O}_{7.003}$ и $\text{Sm}_{1.994}\text{Zr}_{0.998}\text{Hf}_{1.008}\text{O}_{7.003}$ (индекс при кислороде рассчитан из сумм оксидов). Наблюдаемые отклонения от стехиометрии не могут внести существенных искажений в величину теплоемкости [33] и тем более в теплопроводность и термическое расширение.

Молекулярную массу синтезированных соединений рассчитывали из рекомендованных атомных масс элементов в [35].

Для измерения температуропроводности порошки цирконатагафнатов прессовали в таблетки диаметром 12.5 мм и толщиной 1–2 мм с добавкой

поливинилового спирта. Таблетки сушили и отжигали при 1500°C. Плотность образцов определяли гидростатически, предварительно покрыв тонким слоем парафина, и сравнивали с расчетной рентгеновской плотностью для определения пористости. Таблетки зачерняли графитом и измеряли температуропроводность на приборе NetzchLfa 457 MicroFlashc интервалом 100 К от комнатной температуры до 1273 К в токе высоко-чистого аргона. Неопределенность метода лазерной вспышки, по данным изготовителя, составляет ~5%. Для измерений температуро- и теплопроводности $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ использовали образцы, приготовленные и описанные в работах [20, 22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовленные для исследований образцы цирконатагафнатов лантана и самария, по данным рентгеновских дифрактометрических исследований (рис. 1), имели кубическую структуру типа пироклора ($Fd\bar{3}m$) и параметры решеток, приведенные в табл. 1. Исследования морфологии образцов методом растровой электронной микроскопии показали, что они не являются наноразмерными (рис. 2). Это было подтверждено оценками размеров областей когерентного рассеяния. Таким образом, вносить поправки на размерный фактор при измерениях термофизических величин не требуется.

Температурные зависимости параметров кристаллических решеток цирконатагафнатов лантана и самария изучали методом высокотемпературной дифракции в интервале 298–1273 К с шагом 150 град. Результаты измерений представлены в табл. 2, 3 и на рис. 3. Температурные зависимости параметров решеток $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ удовлетворительно описываются линейными уравнениями:

Таблица 2. Температурная зависимость параметра a , текущего коэффициента термического расширения (α_T) и относительного термического расширения (TE) для $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$

T , К	a , Å	$\alpha_T \times 10^{-6}$, K^{-1}	TE , %
298	10.787	8.90	0
423	10.799	8.89	0.12
573	10.813	8.88	0.25
723	10.828	8.86	0.38
873	10.842	8.85	0.51
1023	10.857	8.84	0.65
1173	10.871	8.83	0.78
1273	10.880	8.82	0.87

$$a(\text{\AA}) = (10.7584 \pm 0.0003) + (9.597 \pm 0.003) \times 10^{-5} T, \quad R^2 = 0.9999; \quad (1)$$

$$a(\text{\AA}) = (10.5440 \pm 0.0011) + (11.794 \pm 0.001) \times 10^{-5} T, \quad R^2 = 0.9992. \quad (2)$$

Линейные относительные коэффициенты термического расширения рассчитывали из соотношения:

$$\alpha_{298} (\text{K}^{-1}) = (1/a_{298})(da/dT), \quad (3)$$

получены следующие значения: $\alpha_{298} = 8.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\alpha_{298} = 11.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$. Эти величины не зависят от температуры в исследованном интервале, так как уравнения (1) и (2) имеют линейный вид и не содержат членов второй и более высоких степеней, в то время как наклоны температурных зависимостей параметров, определяющих линейные коэффициенты термического расширения (уравнение (3)), разные.

Значения текущего коэффициента термического расширения (α_T)

$$\alpha_T (\text{K}^{-1}) = (1/a_T)(da/dT) \quad (4)$$

Таблица 3. Температурная зависимость параметра a , текущего коэффициента термического расширения (α_T) и относительного термического расширения (TE) для $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$

T, K	$a, \text{\AA}$	$\alpha_T \times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$TE, \%$
298	10.579	11.15	0
423	10.593	11.13	0.13
573	10.611	11.12	0.30
723	10.629	11.10	0.48
873	10.648	11.08	0.65
1023	10.666	11.06	0.81
1173	10.682	11.04	0.97
1273	10.692	11.03	1.06

приведены в табл. 2 и 3. Величины α_T уменьшаются с ростом температуры. Там же приведено и относительное линейное термическое расширение (TE), рассчитанное по уравнению:

$$TE (\%) = 100(a_T - a_{298})/a_{298} \quad (5)$$

для цирконатогафнатов лантана и самария. Полученные коэффициенты линейного термического расширения близки к соответствующим полусум-

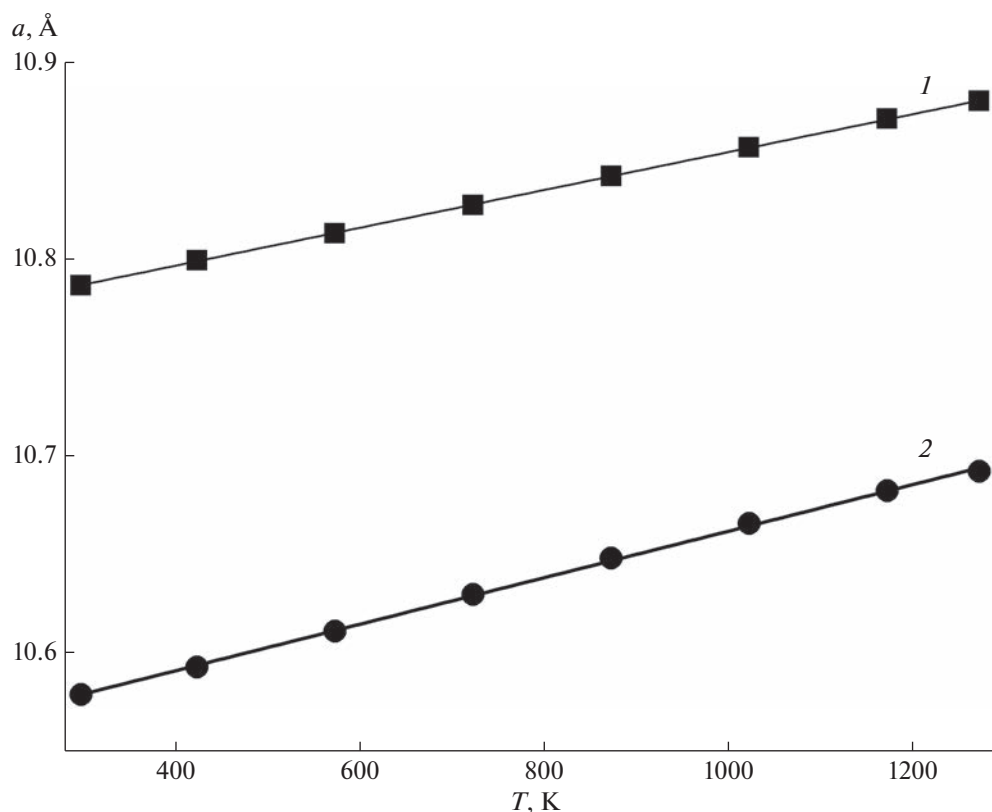


Рис. 3. Температурные зависимости параметра решетки цирконатогафнатов лантана и самария: 1 – $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$, 2 – $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$.

Таблица 4. Коэффициенты уравнения Майера–Келли C_p (Дж/(моль К)) = $A + B \times T - C/T^2$ для цирконатогафнатов, цирконатов и гафнатов лантана и самария

Соединение	A	B	C	T, K	Ссылка
$\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$	260.03	0.032149	3942938	310–1380	Настоящая работа
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	254.04	0.039840	3893980	300–1400	[26]
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	258.94	0.018850	3820436	310–1380	[20]
$\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$	270.41	0.036479	4312543	310–1380	Настоящая работа
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	310.98	0.002660	7765115	300–1400	[26]
$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	257.57	0.042597	2871249	320–1350	[22]

мам КТР пироксидов $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$; $\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$, приведенным в работе [8] по результатам дилатометрических измерений.

Измерения молярной теплоемкости цирконатогафнатов лантана и самария проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 310–1350 К. Результаты представлены в виде уравнений Майера–Келли [36] в табл. 4.

На рис. 4 приведены температурные зависимости молярных теплоемкостей цирконатогафнатов лантана (кривая 1) и самария (кривая 3). Из рисунка видно, что в пределах погрешности метода ДСК, определяемой как $\pm 2.5\%$, эксперименталь-

ные кривые совпадают с аддитивно рассчитанными из теплоемкостей двойных оксидов зависимостями: $1/2 [C_p(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (кривая 2) и $1/2 [C_p(\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (кривая 4). Отметим, что температурная зависимость теплоемкости $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ расположена выше, чем для $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$, хотя, как неоднократно отмечалось, например в [37], лантаноидное сжатие должно привести к понижению теплоемкости. Наблюдаемое увеличение теплоемкости вызвано вкладом аномалии Шоттки [38], возникающим из-за взаимодействия $4f$ -электронов с кристаллическим полем. В отличие от магнитных или структурных превращений, аномалия Шоттки является неко-

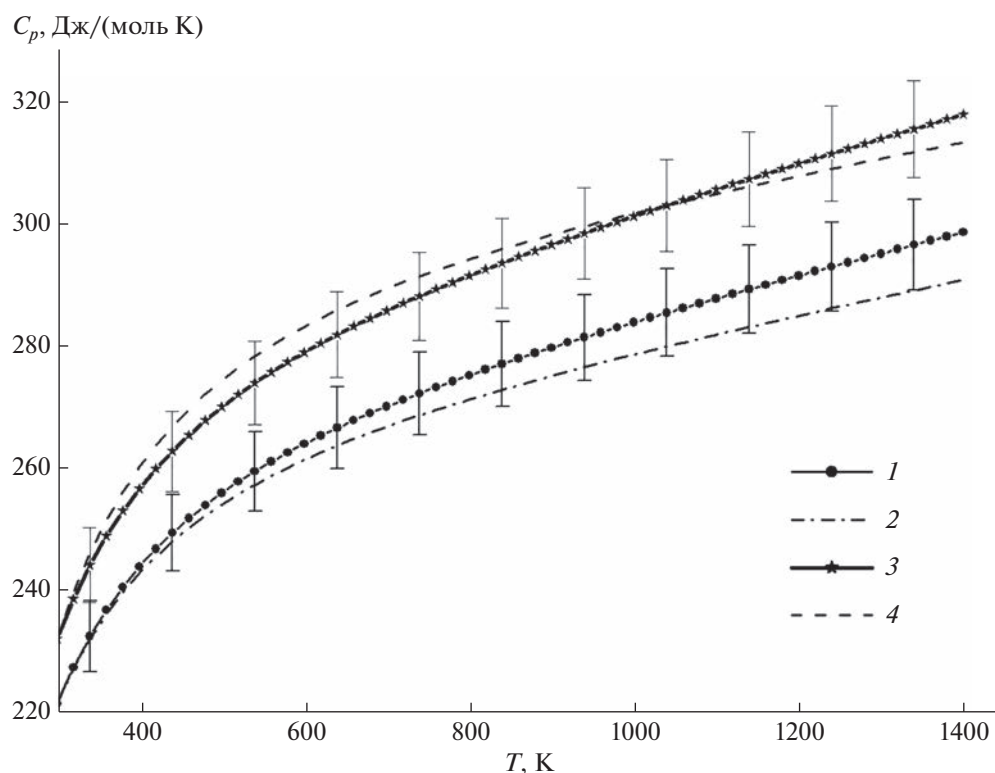
**Рис. 4.** Молярная теплоемкость цирконатогафнатов лантана и самария: 1 — $C_p(\text{La}_2\text{ZrHfO}_7)$, 2 — $1/2[C_p(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$, 3 — $C_p(\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7)$, 4 — $1/2[C_p(\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$.

Таблица 5. Температуро- и теплопроводность образцов $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$, $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ плотностью ρ и пористостью ϕ

$\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$, $\rho = 5.54 \text{ г/см}^3$, $\phi = 0.206$			$\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$, $\rho = 5.69 \text{ г/см}^3$, $\phi = 0.257$		
T , К	α , $\text{мм}^2/\text{с}$	k_T , Вт/(м К)	T , К	α , $\text{мм}^2/\text{с}$	k_T , Вт/(м К)
298.5	0.625	1.70	298.5	0.379	1.15
372.8	0.555	1.64	372.8	0.339	1.11
473.2	0.499	1.56	473.2	0.304	1.05
573.9	0.461	1.49	573.9	0.283	1.02
674.1	0.433	1.43	674.1	0.266	0.98
774.1	0.409	1.38	774.1	0.261	0.98
874.3	0.395	1.35	874.3	0.256	0.97
974.3	0.385	1.34	974.3	0.251	0.97
1074.0	0.38	1.34	1074.0	0.251	0.98
1173.8	0.385	1.37	1173.8	0.262	1.04
1273.7	0.402	1.45	1273.7	0.269	1.08
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\rho = 6.55 \text{ г/см}^3$, $\phi = 0.174$			$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\rho = 6.95 \text{ г/см}^3$, $\phi = 0.196$		
299.9	1.07	2.72	300.3	0.542	1.50
373.0	0.908	2.49	373.3	0.485	1.46
473.8	0.769	2.22	473.5	0.432	1.38
573.9	0.686	2.05	573.5	0.397	1.32
673.9	0.625	1.91	673.6	0.369	1.26
774.0	0.579	1.80	773.6	0.35	1.22
874.1	0.545	1.72	873.5	0.335	1.19
974.1	0.523	1.67	973.6	0.324	1.17
1074.0	0.505	1.63	1073.6	0.317	1.17
1173.8	0.492	1.61	1173.5	0.313	1.17
1273.7	0.482	1.59	1273.5	0.31	1.17

оперативным процессом и существует в широкой области температур. В теплоемкости соединений лантана вклад аномалии Шоттки отсутствует.

Температуропроводность цирконатогафнатов лантана и самария измерена методом лазерной вспышки в интервале температур 298–1273 К и вместе с рассчитанной теплопроводностью приведена в табл. 5 и рис. 5. Расчеты теплопроводности проводили по формуле:

$$k' = C_p \rho \alpha, \quad (6)$$

где k' — теплопроводность образца с плотностью ρ , α — его температуропроводность.

Переход к теплопроводности беспористых образцов осуществляли в соответствии с рекомендациями [39]:

$$\begin{aligned} k'/k &= 1 - 4/3\phi, \\ \phi &= 1 - \rho/\rho_T, \end{aligned} \quad (7)$$

где k — теплопроводность беспористого образца, ϕ — пористость, ρ_T — теоретическая (рентгеновская) плотность образца.

Как видно из рис. 5, тепло- и температуропроводность всех изученных веществ понижаются с ростом температуры до ~1000 К в результате доминирующего влияния фононной проводимости, характерной для большинства поликристаллических материалов, тогда как при более высоких температурах преобладает термическое излучение [40]. Максимальные значения температуро- и теплопроводности наблюдаются для гафната лантана (рис. 5, кривая 1). Минимальные значения демонстрируют гафнат и цирконатогафнат самария (рис. 4, кривые 3 и 4 соответственно). Значения теплопроводности гафната самария (кривая 3) и цирконатогафнатов лантана (кривая 2) и самария (кривая 4) ниже, чем стабилизированного иттрием диоксида циркония 8YSZ (1.8–2.7 Вт/(м К) [3, 5]). Как и ожидалось, температуро- и теплопроводность $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ меньше, чем двойных оксидов $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, что объясняется уменьшением пробега фононов в результате искажения кристаллической структуры из-за различий в размерах ионных радиусов Zr^{4+} и Hf^{4+} ,

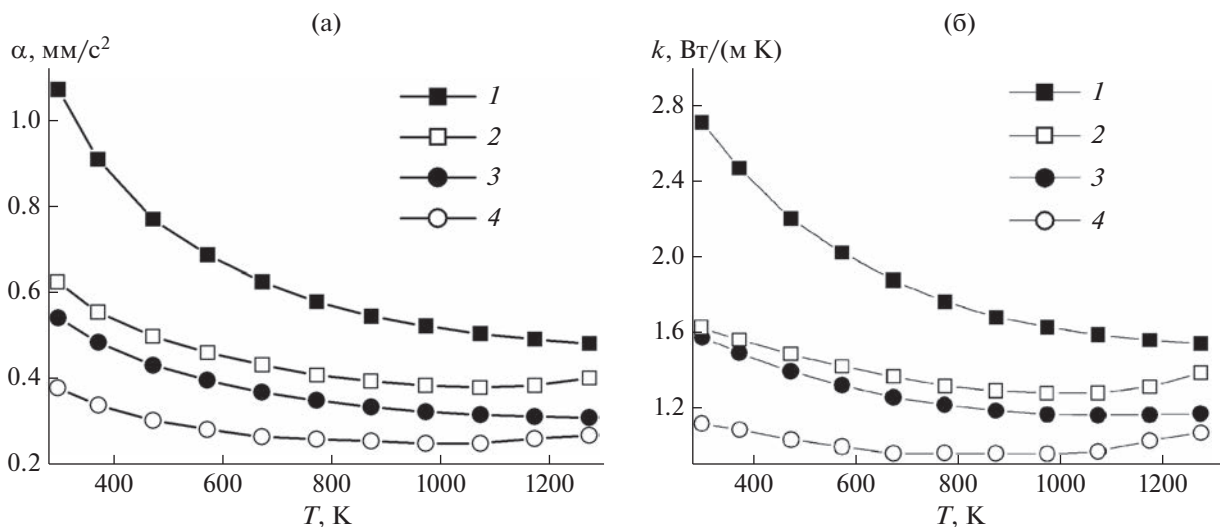


Рис. 5. Температуро- (а) и теплопроводность (б) гафнатов лантана (1) и самария (3); цирконатогафнатов лантана (2) и самария (4).

что особенно отчетливо наблюдается для высоко-энтропийных керамик [41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и идентифицированы цирконатогафнаты лантана и самария. Установлено, что они имеют кубическую структуру пирохлора $Fd\bar{3}m$. Выполнены измерения молярной теплоемкости в интервале температур 310–1380 К и установлено отсутствие структурных превращений. Температурные зависимости представлены в аналитическом виде. Определены температурные зависимости параметров кубических решеток и показано, что относительные линейные коэффициенты термического расширения в области 298–1273 К остаются практически постоянными и составляют: $\alpha_{298} = 8.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\alpha_{298} = 11.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$. Для интервала 298–1273 К измерена температуропроводность гафнатов и цирконато-гафнатов лантана и самария и рассчитаны величины теплопроводности этих керамик. Полученные данные могут быть использованы при разработке термобарьерных и коррозионно-защитных покрытий высокотемпературных энергетических установок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук, МК-2479.2022.1.3.

Измерения теплоемкости $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ выполнены при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для А.В. Гуськова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Padture N.P., Gell M., Jordan E.H.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
2. *Clarke D.R.* // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 163. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5)
3. *Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al.* // MRS Bull. 2012. V. 37. P. 917. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
4. *Tejero-Martin D., Bennet C., Hussain T.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 1747. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057>
5. *Vassen R., Cao X., Tietz F. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2023. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
6. *Mikusiewicz M., Migas D., Moskal G.* // J. Surf. Coat. Technol. 2018. V. 354. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.096>
7. *Liang P., Dong S., Zeng J. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 22432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.235>
8. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
9. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов: Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
10. *Wang Y., Ma Z., Liu L., Liu Y.* // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. P. 1389. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0514-x>

11. *Chen H-F., Zhang C., Song P. et al.* // *Rare Metals*. 2020. V. 39. P. 498.
<https://doi.org/10.1007/s12598-019-01307-1>
12. *Cong L., Li W., Song Q. et al.* // *Corros. Sci.* 2022. V. 209. P. 110714.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110714>
13. *Poerschke D.L., Levi C.G.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. P. 681.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.006>
14. *Wu J., Wei X., Padture N.P. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* V. 85. P. 3031.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
15. *Suresh G., Seenivasan G., Krishnaniah M.V. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 1997. V. 249. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(97\)00235-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(97)00235-3)
16. *Suresh G., Seenivasan G., Krishnaniah M.V. et al.* // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 269. P. L9.
[https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00629-4](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00629-4)
17. *Lehmann H., Pitzer D., Pracht G. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. P. 1338.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>
18. *Govindan Kutti K.V.G., Rajagopalan S., Mathews C.K.* // *Mater. Res. Bull.* 1994. V. 29. P. 759.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)
19. *Kutti K.V.G., Rajagopalan S., Asuvathraman R.* // *Thermochim. Acta*. 1990. V. 168. P. 205.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80639-G](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80639-G)
20. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. С. 907.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21070059>
21. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 20733.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.057>
22. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. С. 1073.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100043>
23. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. С. 1593.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2110088>
24. *Guskov V.N., Tyurtin A.V., Guskov A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 12822.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
25. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. Р. 745.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21070071>
26. *Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В.* // *Журн. неорган. химии*. 2019. Т. 64. С. 1072.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19100040>
27. *Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Тюрин А.В. и др.* // *ЖФХ*. 2020. Т. 94. С. 163.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720020120>
28. *Сухаревский Б.Я., Зоз Е.И., Гавриш А.М. и др.* // *Докл. АН СССР*. 1977. Т. 237. С. 589.
29. *Зоз Е.И., Гавриш А.М., Гулько Н.В.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1979. Т. 15. С. 109.
30. *Зоз Е.И., Яковенко Н.Г., Николаенко А.А.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1979. Т. 15. С. 310.
31. *Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. С. 695.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21050032>
32. *Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др.* // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. С. 102.
33. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 2892.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.072>
34. Powder diffraction files (Inorganic Phases) Joint Committee on Powder diffraction Data (JCPDS).
35. *Meija J., Coplen T.B., Berlund M. et al.* // *Pure Appl. Chem.* V. 88. P. 265.
<https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
36. *Maier C.G., Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
37. *Johnson D.A., Westrum E.F. Jr.* // *Thermochim. Acta*. 1994. V. 245. P. 173.
38. *Tari A.* The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. Imperial College Press, 2003. P. 211.
https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
39. *Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G.* // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 3003.
<https://doi.org/10.1023/a:1017970924312>
40. *Chen H., Gao Y., Liu Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 480. P. 843.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.081>
41. *Guo X., Yu Y., Ma W. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 36084.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.122>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.031,544.032.4

ПЕРЕСМОТР ДАННЫХ ПО ТЕРМОХИМИИ ФТОРИДОВ СКАНДИЯ

© 2023 г. М. И. Никитин^а, Д. Б. Каюмова^а, А. С. Алиханян^а, *

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2023 г.

После доработки 06.07.2023 г.

Принята к публикации 13.07.2023 г.

Проведен критический анализ литературных данных по исследованию равновесий газофазных реакций с участием фторидов скандия и монофторидов кальция и бария. Рекомендованы наиболее надежные величины $\Delta_f H^\circ(0)$ газообразных ScF_3 (-1251 ± 15 кДж/моль), ScF_2 (-683 ± 10 кДж/моль) и ScF (-141 ± 6 кДж/моль). Эти значения и энергии последовательного отрыва атомов фтора хорошо согласуются с данными, полученными в результате квантово-механических расчетов.

Ключевые слова: фториды скандия, энтальпии образования, энергии разрыва связей, масс-спектрометрическое исследование равновесий

DOI: 10.31857/S0044457X23601001, **EDN:** RLDJOR

ВВЕДЕНИЕ

Среди 3d-металлов скандий занимает особое место. При сравнимом наборе областей их применения его годовое производство не превышает 20 т, однако прогнозируется наращивание его производства в будущем [1]. Это не удивительно, поскольку скандий все чаще находит применение в системах выработки и хранения энергии, например, в твердооксидных топливных элементах [2] и для производства “зеленой” энергии [3]. Предполагается, что оксиды и фториды скандия могут сыграть важную роль в энергетическом переходе и инновационных технологиях по сокращению выбросов CO_2 [4]. Кроме того, трифторид скандия привлекает внимание как материал с отрицательным тепловым расширением и размягчением под давлением [5]. Скандий рассматривается как стратегический ресурс, и отсутствие его месторождений в Европе заставляет исследователей искать процессы промышленного получения скандия из отходов других производств [6].

На сегодняшний день одним из основных способов получения металлического скандия является металлотермическое восстановление безводного ScF_3 при помощи алюминия, кальция или магния [7]. В целом достаточно отработанная технология позволяет получать металлический скандий чистотой 99.99% и более.

К сожалению, опубликовано мало экспериментальных работ по термическому поведению фторидов скандия, и полученные в них результаты несколько разнятся. В связи с этим целью настоя-

щей работы является выбор наиболее достоверных результатов для включения их в базы данных термодинамических характеристик фторидов и поиска корреляционных зависимостей с их участием. При этом необходимо использовать единую базу данных термодинамических функций и минимальное количество соединений с наиболее достоверными и точными энтальпиями образования.

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДААННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ

Фторид скандия(III)

Фторид скандия(III) имеет несколько полиморфных модификаций [8–10], некоторые из них устойчивы только при высоком давлении. Исследование устойчивости кубической, ромбоэдрической и орторомбической фаз [8] показало, что ромбическая фаза метастабильна при нормальных условиях, а кубическая фаза вообще не обнаружена. Методом ИК-спектроскопии в азотной, аргонной и неоновой матрицах было показано, что изолированная молекула ScF_3 имеет планарное строение с симметрией D_{3h} или C_{3v} [11]. В работе [12] масс-спектральным методом были определены энтальпии сублимации и давление паров трифторида скандия. Стандартная энтальпия образования кристаллического трифторида скандия $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1629 \pm 8$ кДж/моль, определенная методом фторной калориметрии [13], принята в [14] и в настоящей работе.

Термодинамические функции газообразного ScF_3 рассчитаны в [15]. Проведенная в работе [14] по литературным данным [16] оценка низкотемпературной теплоемкости $\text{ScF}_3(\text{к})$ позволила уточнить термодинамические функции кристаллического ScF_3 . В работе [14] проанализированы опубликованные ранее результаты измерений давления насыщенного пара ScF_3 и рекомендованы новые значения: $\Delta_s H^\circ(\text{ScF}_3, 0) = 375 \pm 8$ и $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, \text{г}, 0) = -1251 \pm 15$ кДж/моль. Известна только одна газовая реакция с участием газообразного ScF_3 , равновесие которой исследовали в [17] (см. ниже).

Низшие фториды скандия

Равновесия реакций с участием газообразных низших фторидов скандия исследовали в [17, 18] эффузионным методом Кнудсена. В обеих работах для анализа состава насыщенного пара и расчета парциальных давлений использовали метод высокотемпературной масс-спектрометрии. Ионизацию проводили электронным ударом при энергиях электронов на 5 эВ выше энергии появления молекулярного иона, определенной в этой же работе. Константы равновесия изомолекулярных газовых реакций рассчитывали как комбинации парциальных давлений, прямо пропорциональных соответствующим ионным токам. Подробнее данные [17, 18] рассмотрены ниже.

Данные работы [17]. При нагревании металлического скандия и фторида кальция(II) в танталовой эффузионной камере до 1325–1485 К в газовой фазе были обнаружены молекулы CaF , ScF_3 , ScF_2 , ScF и атомы Sc и Ca , связанные между собой несколькими реакциями (уравнения (1)–(3)). Результаты, полученные авторами, были представлены в виде точек на графиках температурных зависимостей констант равновесий этих реакций.

Оцифрованные данные из работы [17] приводят к следующим уравнениям (числа при уравнениях, включающих K° , – коэффициенты корреляции):



$$0.999 \lg K^\circ(1) = -(1.303 \pm 0.040) + \\ + (3500 \pm 56)/T, \quad 2\text{CaF} + \text{Sc} = 2\text{Ca} + \text{ScF}_2, \quad (2)$$

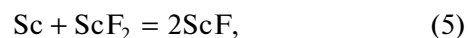
$$0.993 \lg K^\circ(2) = -(2.118 \pm 0.260) + \\ + (6828 \pm 365)/T, \quad 3\text{CaF} + \text{Sc} = 3\text{Ca} + \text{ScF}_3, \quad (3)$$

$$0.996 \lg K^\circ(3) = -(4.096 \pm 0.300) + \\ + (12701 \pm 421)/T.$$

Рассчитанные по этим уравнениям в соответствии с III законом энтальпии реакций показаны в табл. 1. Для удобства дальнейшего сравнения с результатами [18] расчеты выполнены с термодинамическими функциями ScF и ScF_2 из [18], остальных участников – из [19].

Данные работы [18]. Методически эксперимент в [18] отличается использованием двойной эффузионной камеры из молибдена. Это позволило поднять температуру в “горячей” камере до 1946–2207 К, где и устанавливалось равновесие реакций в перегретом паре. Низшие фториды скандия и бария и атомы Sc и Ba образовывались в ней при восстановлении металлическим цирконием паров фторидов скандия(III) и бария(II), поступающих из “холодной” камеры.

Результаты расчетов энтальпий реакций:



$$0.980 \lg K^\circ(5) = (0.649 \pm 0.054) - \\ - (2105.5 \pm 112.9)/T,$$

выполненные по III закону с набором термодинамических функций из тех же источников, что и выше, представлены в табл. 2.

Общим недостатком работ [17, 18] является отсутствие первичных экспериментальных данных и проверки достижения реакциями равновесия. Обычно авторы [18] показывали в своих работах независимость K° от парциальных давлений участников реакции при постоянной температуре, которые могли меняться регулированием температуры “холодной” камеры.

Следует также отметить ряд вызывающих вопросы моментов:

1) в [17, 18] обнаружено присутствие в масс-спектрах молекулярного иона ScF_3^+ , но реакции с участием ScF_3 в [18] не рассматриваются;

2) в [17] на единственном рисунке кривых эффе́ктивности ионизации не указана температура;

3) и в [17], и в [18] не отмечен характер взаимодействия материалов эффузионных камер с исследуемыми веществами;

4) в [18] сказано о восстановлении ScF_3 металлическим цирконием, очевидно, с образованием зарегистрированных в паре фторидов Zr , но равновесия реакций с их участием не рассматриваются.

Все это позволяет провести только ограниченный анализ полученных в работах [17, 18] результатов.

Средние арифметические значения энтальпий реакций, полученных из уравнений температурных зависимостей констант равновесий (II закон) и табл. 1 и 2, приведены в табл. 3. Для величин энтальпий реакций даны погрешности, определяемые воспроизводимостью. При выборе рекомендованных значений энтальпий образования использовали энтальпии реакций, рассчитанные только по III закону. Их погрешности, как и погрешности реакций (1)–(5) в табл. 3, определяются главным образом погрешностями энтальпий обра-

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций (1)–(3). $\lg K^\circ(N^*)$ из [17], $[\Delta_r H^\circ((N) 0)]$, кДж/моль

T, K	$\lg K^\circ(1)$	$-\Delta_r H^\circ((1) 0)$	$\lg K^\circ(2)$	$-\Delta_r H^\circ((2) 0)$	$\lg K^\circ(3)$	$-\Delta_r H^\circ((3) 0)$
1487	—	—	—	—	4.415	264.1
1485	1.054	63.3	2.515	136.8	—	—
1474	1.069	63.2	2.477	134.8	—	—
1473	—	—	2.600**	138.1**	—	—
1471	—	—	—	—	4.508	263.7
1462	1.123**	64.2**	—	—	4.615	265.2
1441	1.131	63.5	2.623	135.6	4.731	264.3
1413	1.138**	62.5**	—	—	—	—
1411	—	—	2.615**	132.7**	4.946	265.0
1406	—	—	2.754	136.0	—	—
1397	—	—	2.685**	133.3**	—	—
1396	1.200	63.4	—	—	4.985	263.2
1393	1.238**	64.3**	2.854**	137.3**	5.054	264.3
1368	1.262	63.7	2.846	134.7	5.162	262.5
1346	1.292	63.5	2.954	135.2	5.392	263.9
1331	—	—	3.031	135.8	—	—
1325	1.342	63.7	—	—	—	—
1320	—	—	—	—	5.477	261.2

* N — номер реакции.

** Измерения в дальнейших расчетах не использовали.

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций (4), (5). $[\Delta_r H^\circ((N^*) 0)]$, кДж/моль

T, K	$K^\circ(4)$ [18]	$\Delta_r H^\circ((4) 0)$	$K^\circ(5)$ [18]	$\Delta_r H^\circ((5) 0)$	T, K [17]	$\lg K^\circ(5)$ [17]	$\Delta_r H^\circ((5) 0)$
1946	0.191	–15.1	0.370	24.2	1485	–0.369	11.0
1946	0.200	–15.8	0.360	24.7	1474	–0.462	13.5
1986	0.185	–14.3	0.399**	24.0**	1462	–0.377	11.0
1986	0.185	–14.3	0.407**	23.6**	1441	–0.354	10.2
2021	0.194	–14.8	0.411	24.3	1413	–0.477	13.3
2021	0.192	–14.7	0.408	24.4	1396	–0.285	8.1
2054	0.200	–15.1	0.430	24.3	1393	–0.295	10.5
2054	0.190	–14.3	0.420	24.7	1368	–0.323	8.9
2071	0.190	–14.1	0.417	25.2	1346	–0.369	9.9
2071	0.197	–14.8	0.444	24.2	1325	–0.348	9.2
2103	0.181	–13.0	0.442	25.0			
2103	0.183	–13.2	0.431	25.4			
2133	0.184	–13.1	0.462	25.0			
2133	0.193	–13.9	0.459	25.1			
2159	0.190	–13.4	0.430**	26.9**			
2159	0.190	–13.4	0.440**	26.5**			
2175	0.210	–15.1	0.490	24.9			
2175	0.190	–13.3	0.480	25.3			
2207	0.210	–14.8	0.490	25.7			
2207	0.210	–14.8	0.490	25.7			

* N — номер реакции.

** Измерения в дальнейших расчетах не использовали.

Таблица 3. Сравнение термодинамических характеристик реакций, рассчитанных по II и III законам ($[\Delta_r S^\circ]$, Дж/(моль К), $[\Delta_r H^\circ]$, кДж/моль)

Реакция, ссылка	Параметр	II закон	III закон
(1) [17]	$\Delta_r H^\circ(1400\text{ K})$	-65.2 ± 3.3	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	—74.2	-63.49 ± 0.19
	$\Delta_r S^\circ(1400\text{ K})$	-23.6 ± 2.4	—16.0
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0)$	—	-140 ± 6
(2) [17]	$\Delta_r H^\circ(1400\text{ K})$	-130.7 ± 7.0	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	—134.8	-135.55 ± 0.7
	$\Delta_r S^\circ(1400\text{ K})$	-40.6 ± 5.0	—41.023
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0)$	—	-655 ± 8
(3) [17]	$\Delta_r H^\circ(1400\text{ K})$	-256.7 ± 7.3	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	—267.623	-262.70 ± 0.64
	$\Delta_r S^\circ(1400\text{ K})$	-88.1 ± 5.2	—85.3
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0)$	—	-1245 ± 10
(4) [18]	$\Delta_r H^\circ(2100\text{ K})$	Большой разброс экспериментальных данных	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$		-14.26 ± 0.81
	$\Delta_r S^\circ(200\text{ K})$		—
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0)$		-141 ± 6
(5) [18]	$\Delta_r H^\circ(2100\text{ K})$	40.3 ± 2.2	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	15.3	24.88 ± 0.50
	$\Delta_r S^\circ(2100\text{ K})$	12.4 ± 1.0	16.995
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0)$	—	-683 ± 10
(5) [18]	$\Delta_r H^\circ(1400\text{ K})$	-5.1 ± 4.9	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	—20.7	10.1 ± 0.8
	$\Delta_r S^\circ(1400\text{ K})$	-10.5 ± 2.4	11.5
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0)$	—	-667 ± 12

зования соединений CaF (5.1 кДж/моль) и BaF (6.7 кДж/моль). Для последних приведены значения, округленные до ближайшего целого числа.

Большой разброс величин $\lg K^\circ(4)$ в [18] делает расчеты по II закону нецелесообразными. Несмотря на это, из данных табл. 3 видно, что погрешность определяемая воспроизводимостью $\Delta_r H^\circ(4, 0)$ невелика, а $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0)$ оказывается практически такой же, как и рассчитанная по реакции (1) [17]. Учитывая хорошее совпадение значений $\Delta_r H^\circ(1, 0)$, найденных по II и III законам, для газообразного ScF рекомендована средняя арифметическая величина $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}, 0) = -141 \pm 6$ кДж/моль.

Идеального совпадения расчетов $\Delta_r H^\circ(2)$ и $\Delta_r S^\circ(2)$ по II и III законам недостаточно для установления надежного значения $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0)$. Подобный случай рассмотрен в [20].

В настоящей работе имеет смысл сравнить значения $K^\circ(5)$ из [17] и рассчитанные по данным из [17] (табл. 2), наглядно это видно на рис. 1. Точки из работы [18] вполне удовлетворительно ложатся на прямую линию с приемлемым коэффициентом

корреляции и показывают хорошее совпадение расчетов по II и III законам, т.е. выполняется необходимый признак равновесия. Точки из [17] лежат гораздо правее прямой линии, это означает недостижение равновесия реакции (5) и, соответственно, реакции (2). Причиной этого может быть зависимость потоков фторидов скандия, образующихся на поверхности металлического скандия и/или кристаллического фторида кальция(II), от активностей (или меняющихся площадей поверхности) компонентов конденсированной фазы. По указанным выше причинам анализ, подобный проведенному в [20] для фторидов иридия, невозможен. Рекомендованной принята величина $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0) = -683 \pm 10$ кДж/моль, рассчитанная по данным [18].

Величина $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0) = -1251 \pm 15$ кДж/моль, полученная в [14], принята в этой работе как рекомендованная. Близкое значение (-1245 кДж/моль) получено в работе [17] по реакции (3). Исключение его из числа надежных следует из-за возмож-

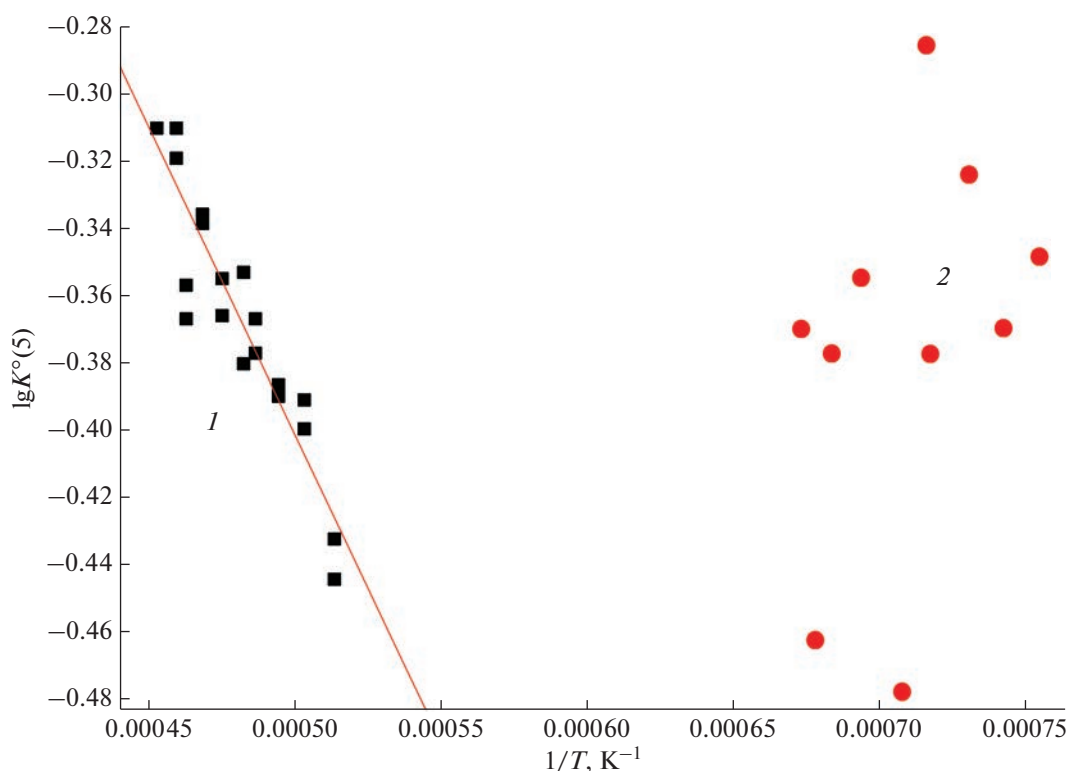


Рис. 1. Температурные зависимости константы равновесия реакции (5) из работ [17] (1) и [18] (2). $\lg K^\circ(5) = (0.513 \pm 0.079) - (1826.6 \pm 164.9)/T$. Коэффициент корреляции аппроксимирующей прямой равен 0.93384.

ного недостижения равновесного давления фторида скандия(III) (см. выше).

В табл. 4 проведено сравнение полученных в данной работе итоговых результатов с литературными данными и рассчитанными по ним энергиями разрыва связей.

Как правило, экспериментальные материалы об энергетике молекул появлялись раньше квантово-химических расчетов и служили критерием

правильности последних. Сравнение результатов работ [21–23] показывает очевидный прогресс расчетных работ. Совпадение в пределах погрешностей энергий разрыва связей для фторидов скандия, рассчитанных в [23] и определенных экспериментально, указывает на близость к тому времени, когда ситуация сменится на противоположную. Квантово-химические расчеты давно превзошли заявленную ранее цель “химической точности” (± 1 ккал/моль) [24] и уже способны оценивать

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования и энергии разрыва связей молекул фторидов скандия, кДж/моль

Ссылка	$-\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_n, \text{г}, 0)^*$			$D_0^\circ(\text{ScF}_n - \text{F})$		
	3	2	1	2	1	0
[17]	1245 ± 10	666.8	141 ± 6	655.5	603.8	593.5
[18]		683 ± 10	141 ± 10	648.8	619.0	593.9
[23]	1263.8^{**}	686.3^{**}	136.3^{**}	654.8	627.2	571.5
[14]	1251 ± 15	—	—	—	—	—
[21]						602
[22]						579
Настоящая работа	1251 ± 15	683 ± 10	141 ± 6	645.4	619.5	593.9

* Погрешности энтальпий образования ScF_n включают: погрешности энтальпий реакций (1)–(5) и энтальпий образования участвующих в них газообразных Ca, CaF, BaF, Sc, ScF_3 [13, 18] и ScF из настоящей работы.

** Рассчитано по $\Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{ScF}_n, 0)$ [23].

энергию связи с точностью до 1 кДж/моль [25, 26]. Такое положение дел потребует от экспериментаторов более тщательного планирования опытов и публикации не только “целевых” результатов, но и сопровождающую их дополнительную информацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендованные величины стандартных энтальпий образования фторидов скандия представляются вполне надежными и могут быть включены в справочные издания и использоваться в научных и технических расчетах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phoung S., Williams E., Gaustad G. et al. // J. Clean. Prod. Elsevier. 2023. V. 401. P. 136673. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136673>
2. Zakaria Z., Kamarudin S.K. // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 4871. <https://doi.org/10.1002/er.6206>
3. Tang Y., Ding L.P., Dou X.L. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 39. P. 15569. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02314>
4. van der Laan H., Orberger B., Dittrich C. et al. // Light Metals. 2023. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1_161
5. Botelho A.B. Jr., Espinosa D.C.R., Vaughan J., Tenório J.A.S. // Miner. Eng. 2021. V. 172. P. 107148. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687521003770>
6. Wei Z., Tan L., Cai G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. № 25. P. 255502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.255502>
7. Wang C. Theory and Application of Rare Earth Materials. Singapore: Springer, 2023. https://doi.org/10.1007/978-981-19-4178-8_19
8. Aleksandrova M.M., Bendeliani N.A., Blank V.D. et al. // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1990. V. 26. P. 1028.
9. Melnikov P., Komissarova L.N. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. № 8. P. 1899. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.03.006>
10. de Araujo F.M.F., Duarte-Ruiz D., Saßnick H.D. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 62. P. 4238. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04357>
11. Hastie J.W., Hauge R., Margrave J. // J. Less Common Met. 1975. V. 39. № 2. P. 309. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90205-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90205-2)
12. Kent R.A., Zmbov K.F., Kana'an A.S. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1419. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80174-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80174-4)
13. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. National Bureau of Standards. Technical Note 270-5. Washington, 1971.
14. Осина Е.Л., Горохов Л.Н. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 4. С. 631.
15. Осина Е.Л., Гусаров А.В. // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53. № 6. С. 858.
16. Romao C.P., Morelock C.R., Johnson M.B. et al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 9. P. 3409.
17. Zmbov K.F., Margrave J.L. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 3122. <https://doi.org/10.1063/1.1712362>
18. Hildenbrand D.L., Lau K.H. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 9. P. 3769. <https://doi.org/10.1063/1.468558>
19. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. М.: Наука, 1978–1982.
20. Никитин М.И., Алиханян А.С. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1606.
21. Kardahakis S., Koukounas C., Mavridis A. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 5. P. 054312. <https://doi.org/10.1063/1.1834912>
22. Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Partridge H. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 396. <https://doi.org/10.1063/1.455481>
23. Соломоник В.Г., Муханов А.А. // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53. С. 34. <https://doi.org/10.7868/S0040364415060174>
24. Kohn W. // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. P. 1253. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>
25. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Журн. неорг. химии. 2021. V. 66. № 1. P. 69. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21010116>
26. Thorpe J.H., Lopez C.A., Nguyen T.L. et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 224102. <https://doi.org/10.1063/1.5095937>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31+549.731

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. А. А. Тупицын^{a, b, *}, С. В. Ясько^c, В. А. Бычинский^a, О. Н. Королева^b, С. В. Фомичев^d

^aИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

^bЮжно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
территория Ильменский заповедник, Миасс, 456317 Россия

^cИркутский государственный университет путей сообщения, ул. Чернышевского, 15, Иркутск, 664074 Россия

^dИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: altfr@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 04.07.2023 г.

Принята к публикации 21.07.2023 г.

Разработана корреляция состав—свойство, позволяющая подобрать оптимальные величины стандартной энтропии боратов щелочных металлов, для которых, по данным разных экспериментальных работ и справочных изданий, наблюдаются широкие пределы вариаций. Данная корреляция позволяет проводить оценку стандартной энтропии неизученных боратов щелочных металлов с достаточной обоснованностью. Для обеспечения надежности корреляции проведен критический анализ исходных данных, заимствованных из справочных изданий и оригинальных экспериментальных работ. Выполнена обработка экспериментальных измерений низкотемпературной теплоемкости для проверки достоверности представленных в литературе величин стандартной энтропии боратов щелочных металлов.

Ключевые слова: энтропия, теплоемкость, оценка термодинамических свойств, оксидные инкременты

DOI: 10.31857/S0044457X23601074, **EDN:** QGYMUC

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] подробно описаны необходимость согласования термодинамических свойств исследованных боратов щелочных металлов и востребованность в оценке неизученных представителей. Аддитивный характер стандартной энтропии сложных структур используется в оценочных методах в течение длительного времени [2, 3]. В работах [1, 4] показано, что согласование и расчет термодинамических свойств двойных и тройных оксидов можно производить с использованием параметров, которые легко доступны как для исследованных, так и для неисследованных соединений. Наиболее доступный параметр — стехиометрическая формула соединения, поэтому для согласования и расчета термодинамических свойств целесообразно применять корреляции состав—свойство.

В качестве составляющих применяются химические элементы, их оксиды, ионы или другие, в том числе более сложные компоненты. Такие подходы используются в оценке термодинамических свойств неорганических веществ сложного состава, например, гидратов [3], сульфатов [5], минералов [6]. Оценка стандартной энтропии некоторых боратов щелочных и щелочноземельных

металлов выполнена авторами [7] методом ионных инкрементов.

Для согласования и оценки термодинамических свойств двойных оксидов в качестве компонентов могут использоваться оксиды. С помощью разложения на оксиды выполнены согласование и оценка стандартных термодинамических потенциалов силикатов [8] и германатов [9] щелочных и щелочноземельных металлов.

Аддитивные методы предполагают линейную зависимость между термодинамическим свойством и величиной вклада в него каждого компонента. Математическое обеспечение используемого нами аддитивного метода, его особенности и отличие от других методов оценки описаны в работе [1].

АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Наиболее надежный метод определения величины S° (298.15 К) индивидуальных веществ в конденсированном состоянии — интегрирование измерений низкотемпературной теплоемкости в интервале температур 0–298.15 К. Все остальные методы являются оценочными и имеют значительно меньшую точность. Надежность получе-

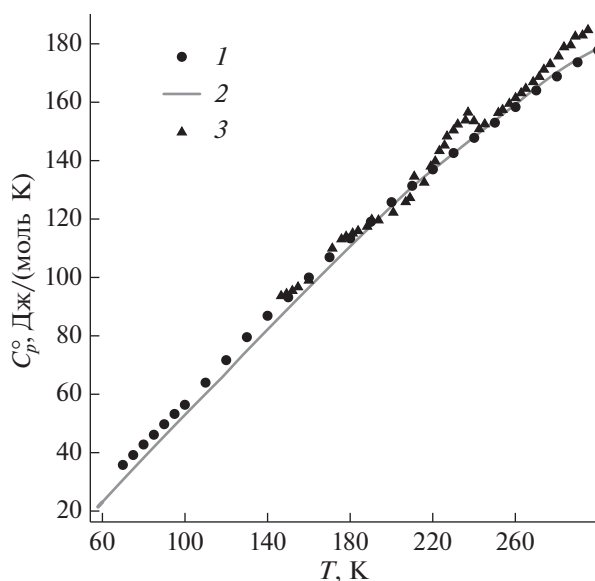


Рис. 1. Низкотемпературная теплоемкость $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$: 1 — данные [29]; 2 — [19]; 3 — [20].

ния S° (к; 298.15 К) интегрированием теплоемкости зависит от точности измерений низкотемпературной теплоемкости и физической обоснованности экстраполяции низкотемпературной теплоемкости от первых экспериментальных точек к 0 К.

Во многих оценочных методах отсутствует критический анализ известных величин термодинамических потенциалов, используемых для установления корреляций между исследуемыми свойствами и составом соединений. Использование заимствованных величин из ненадежных источников снижает достоверность найденных корреляций и может привести к ошибкам расчета термодинамических свойств веществ [8].

Обычно экспериментаторы занижают величину ошибки измерений [10]. Часто в оригинальных работах в качестве декларируемой точности представляется отклонение измеренных величин от сглаживающей кривой. Поэтому в фундаментальных справочниках по термодинамическим свойствам веществ [10–12] при обработке экспериментальных данных во многих случаях величина ошибки принимается больше, чем в оригинальных работах. Поэтому для обеспечения надежности разрабатываемой корреляции состав–стандартная энтропия необходим критический анализ величин S° (к; 298.15 К), полученных на основе экспериментальных измерений низкотемпературной теплоемкости.

В табл. 1 представлены величины S° (к; 298.15 К) из оригинальных работ [13–16], результаты обработки данных этих работ, а также измерений низкотемпературной теплоемкости [17, 18] авторами фундаментальных справочников [10–12], резуль-

таты нашей обработки данных перечисленных экспериментальных работ, а также величин низкотемпературной теплоемкости [19–21], опубликованных после создания [10–12]. При обработке результатов низкотемпературной калориметрии оценки точности заимствовали из [11]. В табл. 1 приведены оценочные величины из справочных изданий [11, 12]. Принимались во внимание также данные [22–27].

Величины S° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, полученные интегрированием измерений низкотемпературной теплоемкости [13–18], имеют относительно узкий интервал вариаций (табл. 1), поэтому S° (к; 298.15 К) перечисленных боратов можно считать надежной основой для установления корреляции состав–стандартная энтропия.

Измерения низкотемпературной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ проведены авторами [19, 20, 29]. Графическое представление этих данных (рис. 1) показывает отличие в величинах измеренной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, что приводит к значительной разнице S° (к; 298.15 К), вычисленной по данным этих работ (табл. 1). Авторы [29] проводили измерения низкотемпературной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 70–300 К. Сведения о контроле состава образца и точности измерений не приведены. Целью работы [29] было выяснение структуры тетрабората лития с помощью анализа квантовых вкладов в теплоемкость. Результаты измерений представлены в виде таблицы и графика зависимости теплоемкости от температуры. В таблице [29] величины теплоемкости в интервале температур 70–100 К приведены с шагом 5 К, в интервале 100–300 К — с шагом 10 К. Такое представление нехарактерно для результатов измерений низкотемпературной теплоемкости. По всей видимости, в таблице приведены результаты предварительной обработки с целью приведения температурных интервалов к целым величинам. Тем не менее на графике, представленном в [29], осцилляция данных таблицы на фоне сглаживающей кривой отчетливо видна. Уравнение сглаживающей кривой авторами не приводится.

Нами выполнена высокоточная аппроксимация [30] табличных величин теплоемкости [29] степенным полиномом, обладающим хорошими сглаживающими свойствами. Интегрированием полученного уравнения теплоемкости с учетом особенности представления данных [29] получена величина приращения энтропии:

$$\Delta S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \text{к}; 70 - 298.15 \text{ К}) = 138.2 \pm 0.8 \text{ Дж}/(\text{моль К}). \quad (1)$$

Для определения полной величины S° (к; 298.15 К) при обработке результатов низкотемпе-

Таблица 1. Стандартная энтропия изученных боратов щелочных металлов, Дж/(моль К)

Соединение	Источник	$S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$	Способ получения данных	Достоверный интервал вариаций	Расчет по уравнению (7)
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	51.717 ± 0.259	<i>a</i>	50.470 52.010	51.5
	[10]	51.254 ± 0.63	<i>б</i>		
	[11]	51.254 ± 0.63	<i>б</i>		
	[12]	51.73 ± 0.2	<i>в</i>		
	[*]	51.75 ± 0.26	<i>в</i>		
	[*]	51.10 ± 0.63	<i>г</i>		
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	[*]	102.84 ± 9.30	<i>д</i>	—	94.0
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	157.528 ± 2.51	<i>e</i>	142.35 165.36	145.5
	[12]	155.6 ± 4.2	<i>н</i>		
	[*]	157.36 ± 8.0	<i>e</i>		
	[*]	150.35 ± 8.0	<i>жс</i>		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	196.648 ± 8.3	<i>н</i>	—	188.0
	[12]	188.28 ± 4	<i>н</i>		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	251.04 ± 16.8	<i>н</i>	—	230.5
	[12]	265.266 ± 4	<i>н</i>		
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[14]	73.53 ± 0.067	<i>a</i>	73.303 73.764	73.5
	[10]	73.53 ± 0.2	<i>з</i>		
	[11]	73.513 ± 0.21	<i>з</i>		
	[12]	73.538 ± 0.08	<i>з</i>		
	[*]	73.554 ± 0.21	<i>з</i>		
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	[26]	121.336	<i>н</i>	—	116.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	[25]	147.026	<i>н</i>	—	147.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[15]	189.518 ± 0.188	<i>a</i>	188.653 190.357	189.5
	[11]	189.493 ± 0.84	<i>и</i>		
	[12]	189.49	<i>и</i>		
	[*]	189.517 ± 0.84	<i>и</i>		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	232.212 ± 8.37	<i>о</i>	—	232.0
	[12]	232.212 ± 6.3	<i>н</i>		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[33]	297.064	<i>н</i>	—	274.5
	[11]	276.144 ± 16.74	<i>н</i>		
$0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[10]	80.00 ± 0.2	<i>к</i>	79.78 80.21	80.0
	[11]	80.00 ± 0.21	<i>к</i>		
	[12]	79.981 ± 0.12	<i>к</i>		
	[*]	79.99 ± 0.21	<i>к</i>		
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	[22]	159.996	<i>н</i>	—	160
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	208.363 ± 6.3	<i>о</i>	—	202.5
	[12]	208.363 ± 6.3	<i>н</i>		
$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	251.04 ± 12.55	<i>о</i>	—	245.0
	[12]	251.04 ± 13	<i>н</i>		
$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	293.717 ± 16.7	<i>о</i>	—	287.5
	[12]	293.717 ± 16.7	<i>н</i>		
$0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	94.32 ± 0.25	<i>л</i>	93.884 94.808	94.4
	[12]	94.558 ± 0.25	<i>л</i>		
	[*]	94.134 ± 0.25	<i>л</i>		
$0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[16]	104.349 ± 0.21	<i>a</i>	103.996 104.639	104.4
	[11]	104.35 ± 0.2	<i>м</i>		
	[12]	104.349 ± 0.29	<i>м</i>		
	[*]	104.286 ± 0.29	<i>м</i>		

[*] — наша обработка измерений низкотемпературной теплоемкости; *a* — обработка измерений низкотемпературной теплоемкости; *б* — обработка усредненных данных [13] и [28]; *в* — обработка данных [13]; *г* — обработка данных [28]; *д* — обработка данных [21]; *e* — обработка данных [29]; *жс* — обработка данных [19]; *з* — обработка данных [14]; *и* — обработка данных [15]; *к* — обработка данных [17]; *л* — обработка данных [18]; *м* — обработка данных [16]; *н* — оценочные данные; *о* — заимствование из [12]; *п* — нет данных.

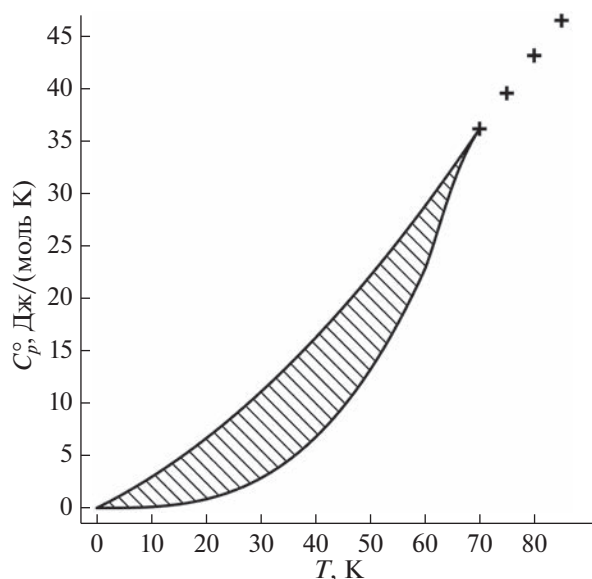


Рис. 2. Вероятный интервал экстраполяции теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [29] к 0 К. Маркерами показаны первые экспериментальные точки.

ратурной калориметрии проводится экстраполяция теплоемкости от первых экспериментальных точек к 0 К. Физически обоснованная экстраполяция возможна от 5–15 К. При этом должен учитываться квантово-механический характер колебаний атомов в кристалле исследуемого вещества, решеточная (дебаевская) составляющая теплоемкости, магнитный, электронный и ядерный вклады в теплоемкость. Очевидно, что для данных [29] эти условия не могут быть выполнены из-за большого интервала экстраполяции и недостатка исходных данных для ее физического обоснования.

Таким образом, можно рассматривать только вероятностный характер зависимости теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ от температуры в интервале 0–70 К. На рис. 2 показана область вероятных значений экстраполированной ниже 70 К теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, построенная на основании проведенного нами анализа зависимостей теплоемкости от температуры большого количества двойных оксидов в области низких температур.

На основании предельных значений экстраполированной теплоемкости рассчитан вероятный интервал значений энтропии в первой экспериментальной точке:

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 70 \text{ K}) = \\ = 11.235 - 27.084 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned} \quad (2)$$

Величина $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$, полученная на основе данных [29] с учетом уравнений (1) и (2), представлена в табл. 1.

Измерения низкотемпературной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ проводились авторами [19] в ин-

тервале температур 60–300 К, заявленная точность измерений $\pm 0.3\%$. Цель работы [19] — выяснение вопроса об аномалиях свойств тетрабората лития, неоднозначные сведения о которых содержатся в литературных источниках. Результаты измерений в численном виде авторами не приведены, а представлены в виде графика зависимости теплоемкости от температуры в виде экспериментальных точек и сглаживающей кривой.

Обнаружены две аномалии теплоемкости с максимумами при температурах 126.2 и 214 К. Аномалии (включая сглаживающие кривые) представлены на врезках к основному графику и показывают результаты двух серий измерений в области аномалий.

Нами для расчета приращения энтропии в интервале температур 60–298.15 К выполнена оцифровка сглаживающей кривой основного графика [19]. Оцифровка экспериментальных точек не представляется возможной из-за большой насыщенности ими основного графика. Произведена также оцифровка сглаживающих кривых, представленных на врезках с аномалиями. Установление численных величин теплоемкости по данным [19] затруднено из-за неравномерных делений на осях и вносит дополнительную ошибку в результаты определения теплоемкости и, следовательно, энтропии. Поэтому величину ошибки оцифровки мы оцениваем в $\pm 1\%$.

На рис. 3 показаны результаты оцифровки данных [19]. Аномалия теплоемкости с максимумом при 126.2 К приемлемо согласуется с основной кривой, однако наблюдается некоторое рассогласование. Аномалия теплоемкости с максимумом при 214 К не согласуется с основной кривой. В работе [31] опубликованы более подробные сведения об этих аномалиях. Рассогласование аномалий с основной кривой теплоемкости, представленной в работе [19], сохраняется.

Тем не менее данные [19] могут быть использованы для определения $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$. Учитывая перечисленные несоответствия, снижающие доверие к результатам работы [19], мы оцениваем ошибку выполненных в ней измерений в $\pm 1\%$. Таким образом, общая ошибка данных, опубликованных в [19], оценивается в $\pm 2\%$.

Величина приращения энтропии, полученная при обработке данных [19] с учетом ошибки оцифровки графика, составила:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 70 - 298.15 \text{ K}) = \\ = 138.46 \pm 2.8 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned} \quad (3)$$

Экстраполяция теплоемкости к 0 К, выполненная по методу, показанному на рис. 2, дает величину энтропии:

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 60 \text{ K}) = \\ = 7.741 - 16.05 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned} \quad (4)$$

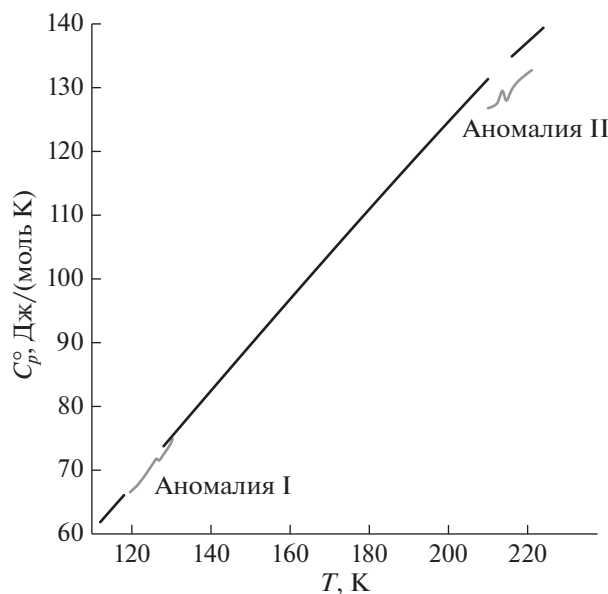


Рис. 3. Низкотемпературная теплоемкость $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Реконструкция данных [19].

Величина $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$, полученная на основе данных [19] с учетом уравнений (3) и (4), представлена в табл. 1.

Измерения теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены авторами [20] в интервале температур 146–585 K, заявленная точность $\pm 1\%$. Результаты измерений в численном виде не приведены, а представлены в виде графика зависимости теплоемкости от температуры, а также уравнения, описывающего, по заявлению авторов, зависимость теплоемкости от температуры в интервале 160–600 K.

Осцилляция измеренных величин теплоемкости выходит далеко за заявленный в работе [20] интервал ошибки, что не позволяет использовать эти данные для определения величины стандартной энтропии. На рис. 4 показана очевидная ошибочность выполненной авторами [20] аппроксимации экспериментальных величин теплоемкости классическим уравнением Майера–Келли. Этот факт вызывает сомнение в результатах работы в целом. Следует отметить, что аналогичная проблема аппроксимации наблюдается для теплоемкостей LaF_3 и LiIO_3 , результаты измерений которых также представлены в [20]. При этом уравнения теплоемкости для NaCl , KCl , Al_2O_3 , SiO_2 , AgI , AgNO_3 , заимствованные из [32], вполне корректно описывают экспериментальные величины теплоемкости перечисленных веществ.

Таким образом, данные [20] не могут быть использованы для оценки приращения энтропии $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 160–298.15 K.

Измерения низкотемпературной теплоемкости $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены авторами [21] в ин-

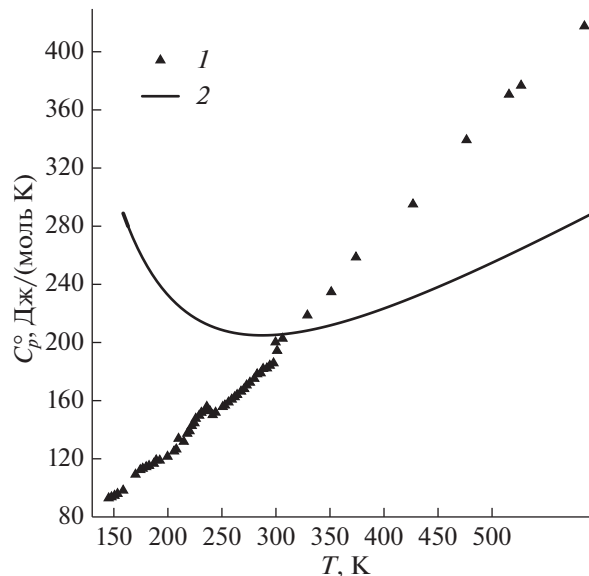


Рис. 4. Низкотемпературная теплоемкость $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ по данным [20]: 1 – экспериментальные точки; 2 – уравнение теплоемкости.

тервале температур 80–298.15 K, заявленная точность измерений $\pm 0.3\%$. Для синтеза монокристаллов $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ использовали расплав $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ с избытком B_2O_3 для предотвращения кристаллизации $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Данные о контроле состава не приведены. Критерием отбора образцов для измерения теплоемкости служили наилучшие оптические и нелинейно-оптические характеристики. При такой пробоподготовке и контроле вполне вероятно присутствие в образцах более тяжелых боратов.

В работе [21] результаты измерений в численном виде не приведены, а представлены в виде графика зависимости теплоемкости от температуры. Деления на осях графика регулярные, поэтому ошибку оцифровки мы оцениваем не более $\pm 0.5\%$. Величина приращения энтропии, полученная при обработке данных [21] с учетом ошибки оцифровки графика, составила:

$$\Delta S^\circ(0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 80 - 298.15 \text{ K}) = 86.5 \pm 0.7 \text{ Дж}/(\text{моль K}). \quad (5)$$

Экстраполяция теплоемкости к 0 K, выполненная по методу, показанному на рис. 2, дает величину энтропии:

$$S^\circ(0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 80 \text{ K}) = 7.778 - 24.907 \text{ Дж}/(\text{моль K}). \quad (6)$$

Величина $S^\circ(0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$, полученная на основе данных [21] с учетом уравнений (5) и (6), представлена в табл. 1. Из-за особенностей приготовления и контроля образцов для измерений она вызывает сомнения, поэтому

при нахождении корреляции состав—стандартная энтропия учитываться не должна, возможно только ее сравнение с результатами оценки.

В работе [12] приведены оценочные значения $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$. Для оценки стандартной энтропии $S^\circ(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ и $S^\circ(\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ в работе [12] выполнен сложный расчет по методике [34] на основе энтропии боратов натрия и кальция. Оценка $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ и $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ в работе [12] проведена по величинам $S^\circ(\text{Li}_2\text{O}; \kappa; 298.15 \text{ K})$, $S^\circ(\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ и разнице этих энтропий с $S^\circ(0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$. Величина $S^\circ(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ в [12] оценена по $S^\circ(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$, величина $S^\circ(\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ — по $S^\circ(\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ с учетом усредненного изменения энтропии при замене Na на K. Следует отметить, что термодинамические свойства $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ в работе [12] не приводятся.

Таким образом, в работе [12] нет единой системы оценки, что значительно снижает надежность определения $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ перечисленных боратов. Метод оценки $S^\circ(0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ в работе [33] не описан. В [25] метод получения $S^\circ(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ не приводится. Следовательно, при нахождении корреляции состав—стандартная энтропия эти данные учитываться не должны, возможно только их сравнение с результатами оценки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленного обзора и анализа можно сделать вывод, что установление корреляции состав—стандартная энтропия возможно только в рядах $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, для которых имеются надежные экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости. При этом необходимо учитывать результаты низкотемпературной калориметрии $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, описанные выше.

Вклад B_2O_3 в $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ всех боратов щелочных металлов должен иметь одну величину, которая может быть рассчитана с использованием $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ боратов из перечисленных рядов. Тогда на основании надежных экспериментальных величин $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ могут быть рассчитаны величины вкладов соответствующих оксидов в бораты Cs, K и Rb.

Методом, описанным в работе [1], получена зависимость $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ боратов щелочных металлов от состава:

$$S^\circ(x\text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K}) = 42.5x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 60.5x_{\text{Li}_2\text{O}} + 104.5x_{\text{Na}_2\text{O}} + 117.5x_{\text{K}_2\text{O}} + (7) + 146.3x_{\text{Rb}_2\text{O}} + 166.3x_{\text{Cs}_2\text{O}} \text{ Дж/(моль K)},$$

где x — количество составляющих оксидов.

Уравнение (7) без отклонений от интервалов вариаций описывает $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ боратов ($0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$), для которых имеются надежные данные низкотемпературной калориметрии. Величина $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, полученная по уравнению (7), входит в интервал вариаций, представленный в табл. 1, близко к нижнему пределу. Учитывая сомнительный характер данных [21], такой результат можно считать достоверным. Полученные по уравнению (7) величины $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ входят в интервалы вариаций оценочных величин, заявленные авторами [12]. Величины $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, полученные по уравнению (7), практически совпадают с оценочными данными, представленными в [12]. Совпадение наших результатов с оценочными величинами $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ также наблюдается для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [11], $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [25] и $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [22].

Таким образом, полученные разными методами оценочные величины $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ восьми боратов щелочных металлов согласуются с результатами расчетов по уравнению (7). Отличие расчета по уравнению (7) в 4% от оценки [33] отмечено для $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, 1.6% от оценки [11] — для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критический анализ определенных экспериментально и справочных величин позволяет установить физически обоснованную зависимость состав—свойство.

Достоверный интервал вариаций величин $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ удалось определить только для семи боратов, представленных в табл. 1, поэтому разработка корреляции проводилась в условиях ограниченного числа исходной информации. Следовательно, в данном случае применим только аддитивный метод, устанавливающий закономерность состав—свойство. Кроме того, из-за ограниченности исходных данных оценить возможные ошибки корреляции затруднительно, поскольку результаты расчета по уравнению (7) не выходят за достоверный интервал вариаций $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ боратов, для которых удалось определить этот интервал.

Тем не менее по уравнению (7) с достаточной достоверностью могут быть оценены величины

$S^{\circ}(K; 298.15\text{ K})$ боратов щелочных металлов с различным содержанием составляющих оксидов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта РНФ № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>. Обзор и критический анализ данных проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ № 075-00880-22 ПР).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тупицын А.А., Бычинский В.А., Штенберг М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 325. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601808>
2. Latimer W.M. The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution. N.Y.: Prentice-Hall inc., 1938. 352 p.
3. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 144. P. 106052. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106052>
4. Тупицын А.А., Ясько С.В., Бычинский В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 630. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602267>
5. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.013>
6. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1053. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16080067>
7. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 425.
8. Королева О.Н., Бычинский В.А., Тупицын А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1211. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1509010X>
9. Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1470. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17110071>
10. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. 623 с.
11. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ / Справ. изд. под ред. Глушко В.П. В 10 вып. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 299 с. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
12. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc.; N.Y.: Am. Inst. Phys. for the Nat. Bureau of Standards, 1985. Part I. 926 p. Part II. 929 p.
13. Stull D.R., Hildenbrand D.L., Oetting F.L., Sinke G.C. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1021/jc60044a035>
14. Grenier G., Westrum E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 24. P. 6226. <https://doi.org/10.1021/ja01605a004>
15. Westrum E.F., Grenier G. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 8. P. 1799. <https://doi.org/10.1021/ja01565a007>
16. Хрипович Л.М., Попов А.П., Пауков И.Е. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 2. С. 567.
17. Пауков И.Е., Хрипович Л.М., Попов А.П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 2. С. 547.
18. Пауков И.Е., Хрипович Л.М., Попов А.П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1295.
19. Теханович Н.П., Шелег А.У., Бурак Я.В. // Физика тв. тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2513.
20. Алиев А.Э., Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 9. С. 1548.
21. Шелег А.У., Декола Т.И., Теханович Н.П., Лугинец А.М. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 4. С. 624.
22. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Compounds of Uranium, Protactinium, Thorium, Actinium, and the Alkali Metals. NBS Tech. Note 270-8. Washington, 1981. 149 p.
23. Yokokawa H. // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
24. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 2412 p.
25. Kubaschewski O., Alock C.B., Spencer P.J. Material Thermochemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1993. 363 p.
26. Pankratz L.B. Thermodynamic properties of carbides, nitrides, and other selected substances. Washington: U.S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, 1994. 957 p.
27. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH-Verlag, 1996. 1885 p.
28. Турдакин В.А., Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 11. С. 2787.
29. Мельников Г.С., Тарасов В.В. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1963. Вып. XLI. С. 8.
30. Бычинский В.А., Тупицын А.А., Мухетдинова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1639. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13120064>
31. Теханович Н.П., Шелег А.У. // Физика тв. тела. 1991. Т. 33. № 6. С. 1900.
32. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.
33. Pankratz L.B., Ferrante M.J. Thermodynamic Properties of For Crystalline Sodium Borates. Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1971. 8 p.
34. Kelley K.K., King E.G. Contributions to the data on theoretical metallurgy. 14. Entropies of the elements and inorganic compounds. Washington: U.S. Govt. Print. Off., Bureau of Mines, 1961. 149 p.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.161+541.123.2

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{MgF}_2\text{—SrF}_2$ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ФТОРИДОВ МАГНИЯ И СТРОНЦИЯ С ФТОРИДАМИ
ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. П. П. Федоров^{а, *}, А. А. Пыненков^б, М. А. Усламина^б, С. Н. Ушаков^{а, б}, В. В. Воронов^а,
А. А. Александров^а, Е. В. Чернова^а, К. Н. Нищев^б

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^бМордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 22.08.2023 г.

Принята к публикации 27.08.2023 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа исследована фазовая диаграмма системы $\text{SrF}_2\text{—MgF}_2$. Обнаружено, что область устойчивости соединения SrMgF_4 очень мала и составляет около 20°C между 870 и 890°C. Рассмотрено образование соединений фторида магния и фторида стронция с фторидами других элементов в координатах обобщенный момент катиона M — его электроотрицательность X . Выявлены по две области образования соединений. Фториды магния и стронция являются амфотерными соединениями с точки зрения теории кислот и оснований Льюиса.

Ключевые слова: фторид магния, фторид стронция, фазовая диаграмма, соединение SrMgF_4 , термография, электроотрицательность, обобщенный момент катионов, амфотерность, кислоты и основания Льюиса

DOI: 10.31857/S0044457X23601372, EDN: BWJCNL

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы являются основой разработки технологических процессов, в том числе получения функциональных материалов. Сообщалось о синтезе соединения SrMgF_4 , изоструктурного EuMgF_4 и SmMgF_4 [1, 2]. Выращены кристаллы SrMgF_4 и расшифрована их кристаллическая структура (пр. гр. $P112_1$) [3, 4]. При 478 K в кристалле SrMgF_4 зафиксирован фазовый переход второго рода, который сопровождается изменением симметрии [5]. Согласно [1, 2], синтез этого соединения сильно затруднен, поскольку оно устойчиво только в узком температурном интервале около температуры плавления. В работе [2] методом дифференциального термического анализа по кривым охлаждения построена фазовая диаграмма системы $\text{SrF}_2\text{—MgF}_2$. Указана температура перитектического плавления SrMgF_4 — 880°C. Термический эффект при 809°C интерпретирован как полиморфное превращение этого соединения. Заметим, что рисунок диаграммы в [2] выполнен с ошибками, а именно, сдвинута ось ординат, на что указывает сравнение с приведенной там таблицей.

В работе [6] сообщается о синтезе в системе $\text{SrF}_2\text{—MgF}_2$ в твердом состоянии в интервале температур 600–900°C помимо SrMgF_4 еще двух соединений состава $\text{Mg}_3\text{Sr}_2\text{F}_{10}$ и Mg_2SrF_6 .

Цель настоящей работы — проверка фазовой диаграммы системы $\text{SrF}_2\text{—MgF}_2$ и общий анализ взаимодействия фторидов магния и стронция с другими фторидами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были выбраны монокристалл фторида магния оптического качества, выращенный из расплава во фторирующей атмосфере, и фторид стронция марки “ос. ч.”, переплавленный во фторирующей атмосфере (прозрачные гранулы). Навески измельчали, перемешивали и перетирали со спиртом в яшмовой ступке.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на термоанализаторе Netzsch DSC 404 F1 Pegasus. Измерения проводили в платиновых тиглях в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин), скорость нагрева составляла 10 град/мин, охлаждения — 30 град/мин. Анализ подвергали тщатель-

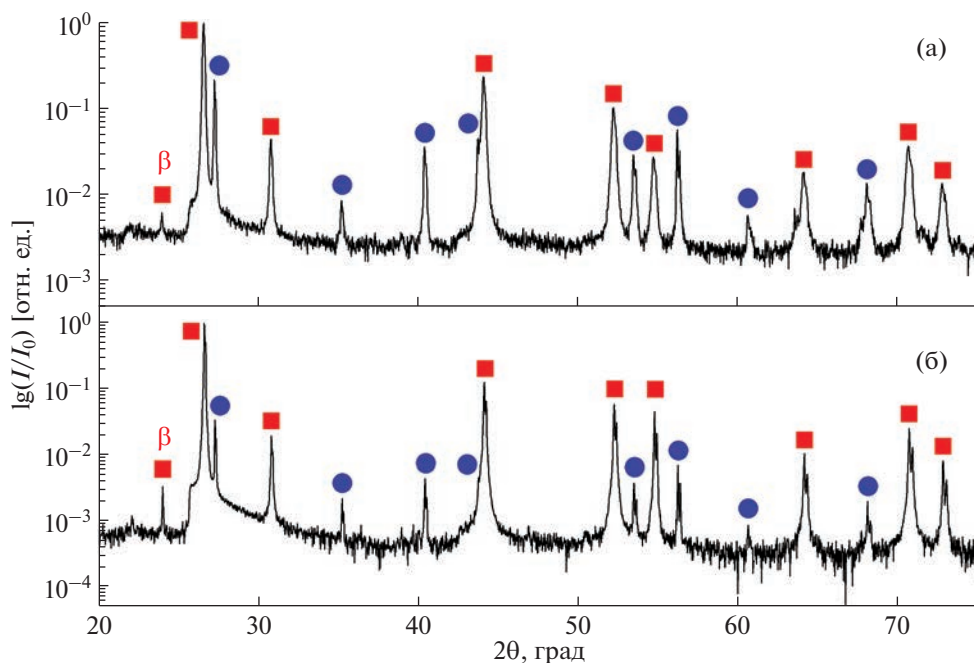


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов в системе $\text{MgF}_2\text{--SrF}_2$: а — сплавление компонентов в соотношении 1 : 1, б — отжиг при 800°C и закалка состава 80 мол. % SrF_2 — 20 мол. % MgF_2 . Квадраты — линии SrF_2 , кружки — линии MgF_2 .

но перетертые смеси компонентов, масса навески ~ 30 мг.

Температуры невариантных превращений фиксировали по началу эффектов на кривых нагревания. Температуры ликвидуса в области первичной кристаллизации фторида стронция определяли по началу эффектов на кривых охлаждения. Температуры ликвидуса в области первичной кристаллизации фторида магния, которая происходит с сильным переохлаждением, определяли по кривым нагревания путем вычитания из температуры максимума эффекта соответствующей поправки [7].

Для исследования фазовых равновесий в твердом состоянии был предпринят отжиг при 800°C на протяжении 14 сут тщательно перетертых смесей компонентов, содержащих 20–75 мол. % MgF_2 . Навески запаковывали в никелевые капилляры, помещенные вместе с тefлоновой стружкой в медную трубку, герметично заваренную аргоно-дуговой сваркой. После отжига контейнер закачивали сбрасыванием в воду [8].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение). Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения TOPAS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ как сплавленных компонентов, так и спеченных при 800°C и зака-

ленных образцов указывает только на смесь SrF_2 (структурный тип флюорита, кубическая сингония, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, JCPDS card # 06-0262) и MgF_2 (структурный тип рутила, тетрагональная сингония, пр. гр. $P4_2/mnm$, JCPDS card # 06-0290) (рис. 1).

Однако термограммы указывают на более сложный характер фазовых равновесий в этой системе (рис. 2). Наряду с сильным термическим эффектом невариантного превращения при $\sim 890^\circ\text{C}$ и термическим эффектом ликвидуса наблюдаются слабые эффекты при 870°C .

Кристаллизация фторида стронция из бинарного расплава не переохлаждается, поэтому температуры ликвидуса фиксировали по началу эффектов на кривых охлаждения. Напротив, кристаллизация фторида магния протекает с заметным гистерезисом [8], поэтому кривую ликвидуса MgF_2 фиксировали по кривым нагревания с учетом температурной поправки ($13\text{--}15^\circ\text{C}$), определенной по эффектам невариантных превращений [7].

Тщательное исследование процессов кристаллизации расплавов фторидов показало, что кристаллизация дифторидов, имеющих структуру флюорита, протекает без переохлаждения даже при скоростях охлаждения до 200 град/мин [9].

Построенная фазовая диаграмма системы $\text{SrF}_2\text{--MgF}_2$ представлена на рис. 3. Интервал термодинамической устойчивости соединения SrMgF_4 очень мал: нижняя граница устойчивости, соответствующая твердофазной реакции

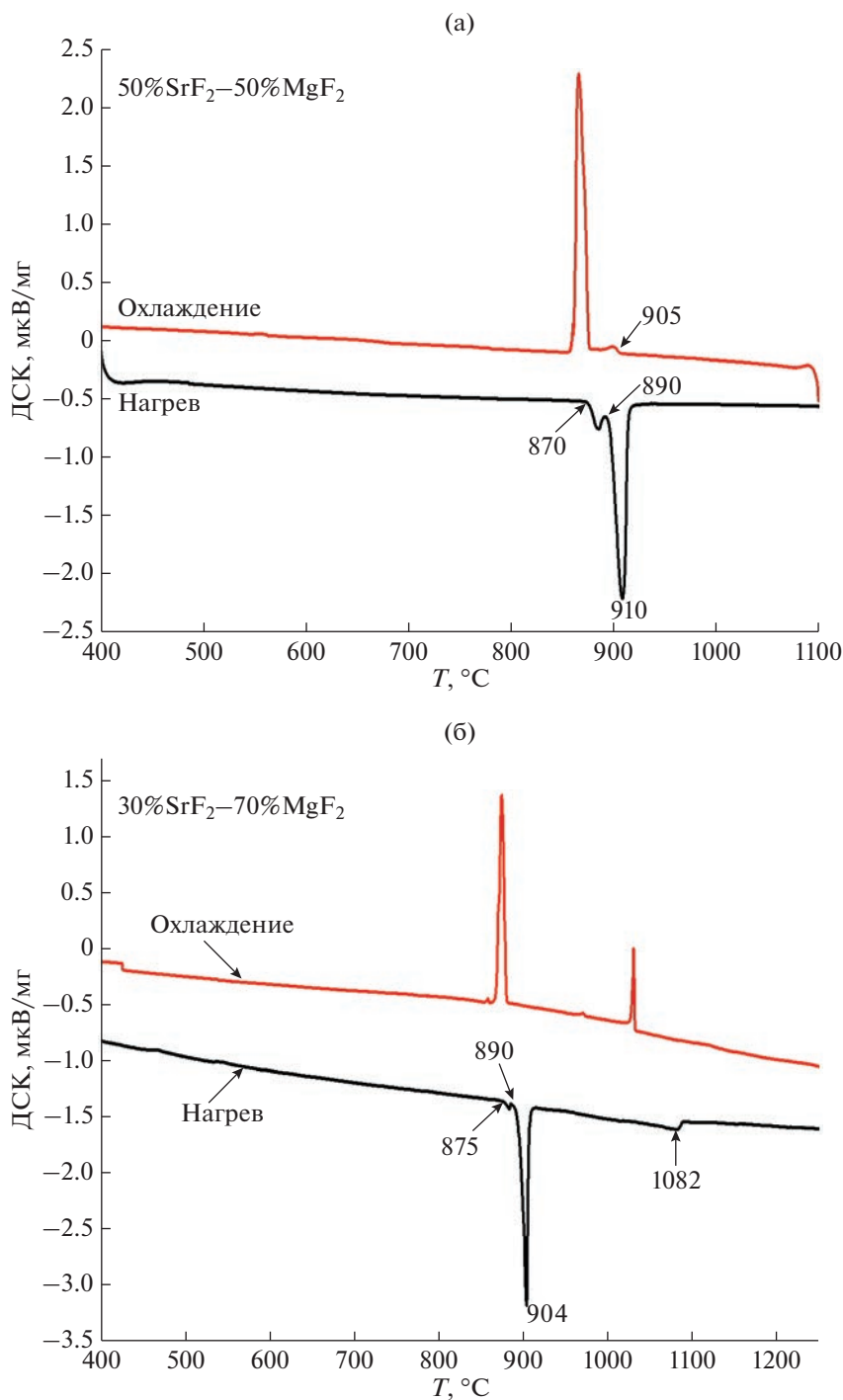


Рис. 2. Термограммы образцов в системе $\text{MgF}_2\text{--SrF}_2$: а – состав (мол. %) 50% $\text{SrF}_2\text{--}50\%$ MgF_2 , б – состав 30% $\text{SrF}_2\text{--}70\%$ MgF_2 .



составляет 870°C , верхняя граница (перитектическое плавление) – 890°C . Температура эвтектики близка к температуре перитектики, состав 51 ± 0.5 мол. % MgF_2 .

Полученные нами результаты согласуются с сообщением [1] о синтезе SrMgF_4 при 875°C на протяжении 15 ч и противоречат предложенной в работе [2] схеме фазовых равновесий, в которых нижняя граница устойчивости соединения при-

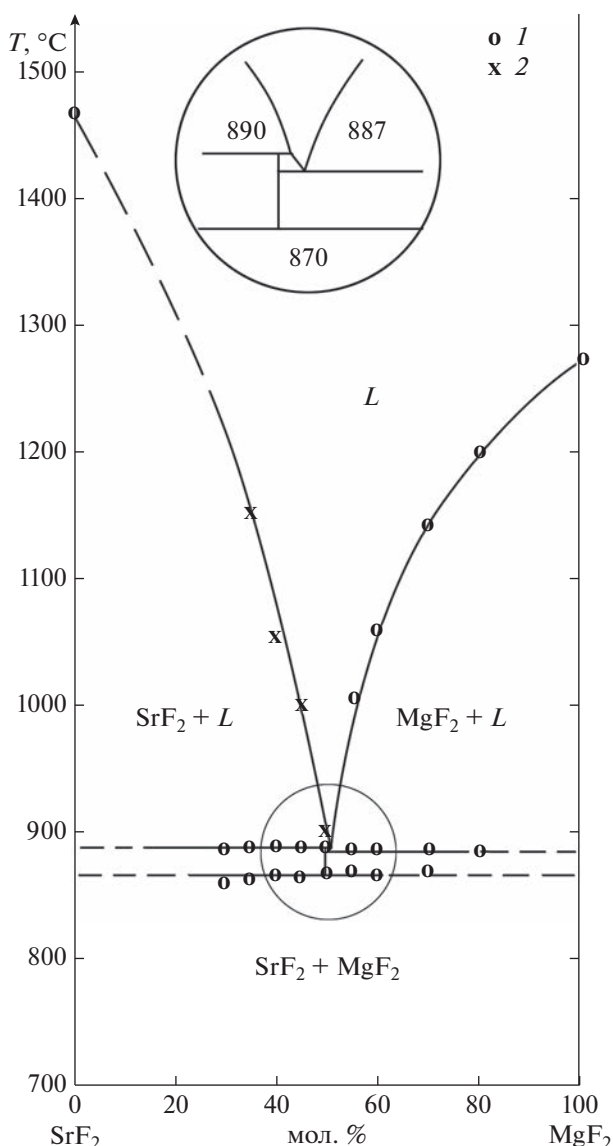


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы MgF_2 – SrF_2 : 1 – температуры получены по кривым нагревания, 2 – начало эффектов по кривым охлаждения.

нята за фазовый переход. Сообщение [6] не подтверждено.

Аналогичная картина фазовых равновесий имеет место в системе SrF_2 – CoF_2 [10]. Соединение SrCoF_4 устойчиво в интервале температур 750–784°C. Фторид кобальта изоструктурен фториду магния, и соединение SrCoF_4 , по-видимому, изоструктурно SrMgF_4 и SrNiF_4 [11].

Согласно литературным данным, выращенные из расплава кристаллы SrMgF_4 легко переохлаждаются и являются технологически устойчивыми. Такое же поведение характерно и для соединений KCaF_3 [12] и LiGdF_4 [13]. На основе SrMgF_4 воз-

можно создание функциональных материалов, например люминофора $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{MgF}_4$ [1].

Заметим, что найденная авторами [5] температура фазового перехода второго рода для SrMgF_4 находится ниже области термодинамической устойчивости этого соединения. В статье [4] при указании температуры точки Кюри (1450 K) присутствует очевидная опечатка.

Построенная фазовая диаграмма системы SrF_2 – MgF_2 весьма неблагоприятна для выращивания монокристаллов промежуточного соединения, имеющего очень узкую область термодинамической устойчивости. Тем не менее успешные результаты таких экспериментов неоднократно описаны в литературе [5, 14, 15]. Для выяснения этого противоречия мы оценили термодинамику расплава в данной системе.

Поскольку области твердых растворов на основе компонентов малы (на что указывает совпадение со справочными данными параметров решетки фаз SrF_2 и MgF_2 из смесей, приготовленных как твердофазным отжигом, так и сплавлением компонентов, рис. 1), можно воспользоваться уравнением Шредера [16]:

$$\ln a = \ln \gamma x = \Delta H / R (1/T - 1/T_0), \quad (2)$$

где a – активность компонента, x – его концентрация, γ – коэффициент активности, ΔH – энтальпия плавления компонента, T_0 – температура плавления компонента (K), T – температура ликвидуса для сплава соответствующей концентрации (K), R – универсальная газовая постоянная.

Нами проведен расчет коэффициентов активности компонентов с использованием экспериментально полученных температур ликвидуса и принятых для фторида стронция и фторида магния значений $\Delta H = 29.7 \pm 0.7$ кДж/моль [17], $T_0 = 1735 \pm 10$ K [9] и $\Delta H = 58.2 \pm 1$ кДж/моль [18], $T_0 = 1533 \pm 5$ K [8], соответственно. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Видно, что в системе имеются сильные отклонения от идеальности в средней области составов (30–70 мол. % MgF_2).

Это можно объяснить формированием в расплаве смеси фторидов магния и стронция ассоциатов, строение которых соответствует решетке SrMgF_4 , что и облегчает выращивание этих кристаллов.

ДИАГРАММЫ ОБОБЩЕННЫЙ МОМЕНТ КАТИОНА–ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Поскольку, согласно построенной фазовой диаграмме, соединение SrMgF_4 находится на самой границе термодинамической устойчивости, целесообразным представляется проанализировать образование соединений в группах систем из бинарных фторидов MgF_2 – MF_n и SrF_2 – MF_n .

В работе [19] предложена диаграмма обобщенный момент $M = Z/r$ (отношение заряда катиона Z к ионному радиусу r) – электроотрицательность X , на которой выделены области образования соединений в бинарных системах с одним постоянным анионом типа $\text{AlCl}_3\text{--MCl}_n$. Методика опробована для ряда хлоридов [19–21] и фторидов свинца [22], индия [23], галлия [24], кадмия [25], иттрия и лантана [26]. Методика позволяет систематизировать имеющиеся данные и прогнозировать фазообразование в еще не изученных системах. Эта же диаграмма использована для оценки стеклообразования во фторидных системах [27].

Такая диаграмма была построена и для группы систем с участием фторида магния [28], однако она требует уточнения с учетом новых экспериментальных результатов.

Диаграмма $M\text{--}X$ для групп систем $\text{MgF}_2\text{--MF}_n$ (рис. 5) и $\text{SrF}_2\text{--MF}_n$ (рис. 6) строилась так же, как в работах [25, 26]. Использованы ионные радиусы по системе Шеннона для $KЧ = 8$ [29], величины электроотрицательности взяты по системе Бацанова [30] с дополнениями.

Данные об образовании соединений и фазовых диаграммах взяты из обзоров, справочников [31–38] и текущей литературы. Нами и с нашим участием изучены фазовые диаграммы систем фторида магния с фторидами лития [39], кальция [28], кадмия [25, 40], свинца [22, 41], никеля [42], марганца [43], редкоземельных элементов (PЗЭ , $R = \text{La--Lu, Y}$) [13], а также фазовые диаграммы систем фторида стронция с фторидами натрия [44], свинца [22, 45], никеля [42], марганца [43, 46], PЗЭ (La--Lu, Y) [47, 48]. Выращивание монокристаллов подтверждает образование непрерывных твердых растворов в системах $\text{SrF}_2\text{--CaF}_2$ и $\text{BaF}_2\text{--SrF}_2$ [9, 49].

В системах с участием фторида магния $\text{MgF}_2\text{--MF}_n$ на диаграмме $M\text{--}X$ выделяются две области образования соединений. В системах $\text{MgF}_2\text{--MF}$ с фторидами одновалентных металлов образуются соединения NaMgF_3 (минерал нейборит, JCPDS card # 81-0952), перовскиты MMgF_3 , где $M = \text{K, Rb, Cs, Ag}$ [31, 36, 50], Ti [51], соединения M_2MgF_4 типа K_2NiF_4 , где $M = \text{K, Rb, Cs}$ [35, 36, 52], $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ [31, 36]. В системе $\text{MgF}_2\text{--LiF}$ образуется протяженный твердый раствор на основе фторида лития, при охлаждении которого формируется метастабильная фаза $6\text{LiF} \cdot \text{MgF}_2$ [39].

В системах $\text{MgF}_2\text{--MF}_2$ образуются соединения MgEuF_4 и MgSmF_4 , изоструктурные MgSrF_4 [1]. В твердом состоянии зафиксировано образование соединения Pb_2MgF_6 [22, 41]. В системе $\text{BaF}_2\text{--MgF}_2$ рентгенографически зафиксировано образование серии соединений: Ba_2MgF_6 , BaMgF_4 , $\text{Ba}_6\text{Mg}_7\text{F}_{26}$, $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ и $\text{Ba}_6\text{Mg}_{11}\text{F}_{34}$ [53], которые, однако, не находят отражения на имеющихся вариантах фа-

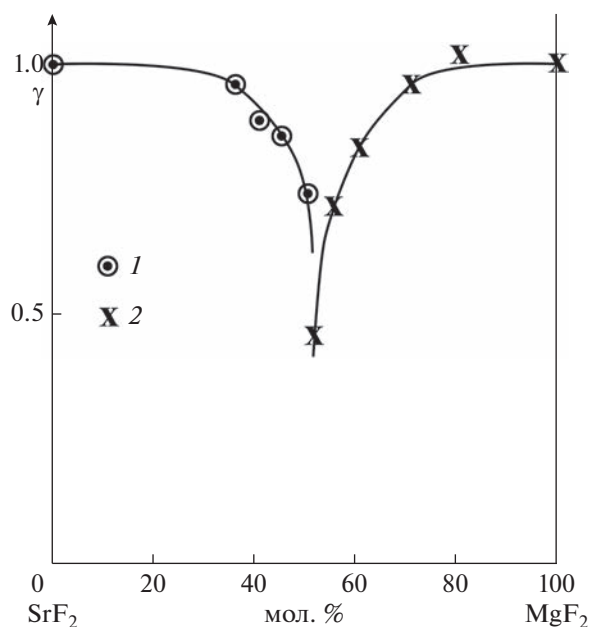


Рис. 4. Рассчитанные коэффициенты активности компонентов в расплаве системы $\text{MgF}_2\text{--SrF}_2$: 1 – коэффициент активности SrF_2 , 2 – коэффициент активности MgF_2 .

зовой диаграммы, за исключением соединения BaMgF_4 [54]. Эвтектики фиксируются в системах $\text{MgF}_2\text{--BeF}_2$ [31], $\text{MgF}_2\text{--CaF}_2$ [28] и $\text{MgF}_2\text{--CdF}_2$ [25, 40]. Попытки получить соединение с SnF_2 потерпели неудачу [55]. Фторид магния образует непрерывные твердые растворы с изоструктурными дифторидами кобальта [10], никеля [42], марганца [43] и железа [56]. Об этом же свидетельствует и синтез “соединений” MgM_2F_6 , MMg_2F_6 , где $M = \text{Fe, Mn}$, со структурой рутила без признаков упорядочения [57]. Такой же смысл имеет сообщение о “соединении” MgVF_4 тетрагональной сингонии (JCPDS card # 34-0224).

В системах $\text{MgF}_2\text{--MF}_3$ с трифторидами редкоземельных элементов ($R = \text{La--Lu, Y}$) зафиксировано наличие эвтектических равновесий без образования промежуточных фаз [7]. Такая же картина наблюдалась и в системе $\text{MgF}_2\text{--ScF}_3$ [58], несмотря на выраженный пирогирилиз образцов. Никакого взаимодействия не обнаружено при термообработке смесей $\text{MgF}_2\text{--VF}_3$ [59] и $\text{MgF}_2\text{--BiF}_3$ [28]. Синтезированы соединения $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ [60, 99] и $\text{Mg}(\text{AuF}_4)_2$ (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$ [61]). Система $\text{MgF}_2\text{--AlF}_3$, по данным [62], эвтектического типа. Существование в этой системе серии дискретных упорядоченных фаз со структурами, производными от рутила ($\text{Mg}_{99}\text{AlF}_{201}$, $\text{Mg}_{97}\text{Al}_3\text{F}_{207}$), упомянутых в [63], нуждается в подтверждении. Соединение MgAlF_5 синтезировано

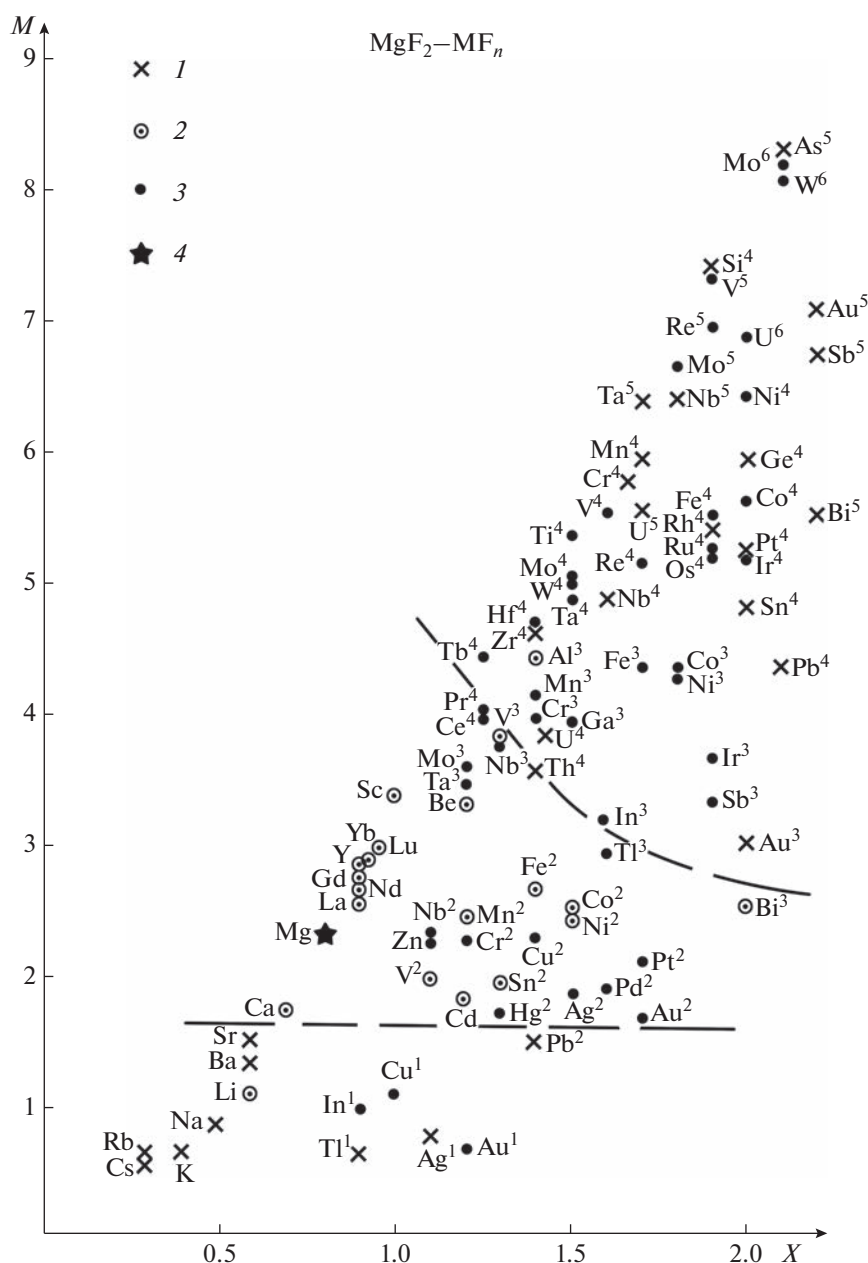


Рис. 5. Диаграмма обобщенный момент M – электроотрицательность X для группы систем $\text{MgF}_2\text{--MF}_n$: 1 – соединение образуется, 2 – соединение не образуется, 3 – система не изучена, 4 – базовый катион.

путем обезвоживания кристаллогидрата [64] и, по-видимому, является метастабильным.

В системах $\text{MgF}_2\text{--MF}_4$ синтезировано большое количество соединений MgRF_6 , где $R = \text{Ti, Ge, Mn, Cr, Rh, Pd, Pt, Sn, Zr, Pb}$ [35, 65, 66], Nb [67]. При исследовании диаграммы плавкости с ThF_4 отмечено образование соединения $\text{MgTh}_2\text{F}_{10}$ [31].

В системах $\text{MgF}_2\text{--MF}_5$ синтезированы соединения $\text{Mg(RF}_6)_2$, где $R = \text{Au, As, Sb, Bi, U}$ [38, 68–71], и MgRF_7 , где $R = \text{U, Nb, Ta}$ [70, 72, 73].

Так, фторид магния является амфотерным соединением с точки зрения теории кислот и оснований Льюиса. Можно выделить фтормагнеаты щелочных металлов, бария, свинца, с одной стороны, и фторцирконат магния, фтораурат(III) магния, фтораурат(V) магния и т.д. – с другой.

Фазовая диаграмма системы $\text{MgF}_2\text{--BaF}_2$ не изучена должным образом. Перспективно исследование взаимодействия фторида магния с фторидами ряда трехвалентных металлов, в частности SbF_3 .

тройной системы $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—MnF}_2$ [46], эта фаза представляет собой не соединение, а бертоллид, кусочек твердого раствора флюоритовой структуры [85].

В системах $\text{SrF}_2\text{—MF}_3$ с трифторидами редкоземельных элементов образуются широкие области твердых растворов на основе фторида стронция, а также фторидов РЗЭ тисонитовой структуры ($R = \text{La—Gd}$) [47, 48, 86, 87]. Высокотемпературные промежуточные фазы переменного состава со структурой тисонита бертоллидного типа образуются также в системах с $R = \text{Tb—Lu, Y}$, однако они распадаются по эвтектидной схеме без признаков упорядочения [85]. Упорядоченные флюоритоподобные фазы, которые можно рассматривать как химические соединения, образуются в системах с катионами меньшего ионного радиуса ($R = \text{Gd—Lu, Y}$) [47, 86, 87]. Соединения Sr_2RF_7 образуются с трифторидами Sc [88], In [31, 89], Ti [90], Rh [31], Al [91, 92]. В системе $\text{SrF}_2\text{—TiF}_3$ образуются также фазы $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{F}_{12}$ и SrTi_2F_8 [90], а в системе $\text{SrF}_2\text{—AlF}_3$ — диморфное соединение SrAlF_5 [91, 92]. Описано соединение SrGaF_5 [92]. В ряде систем с трифторидами переходных металлов ($R = \text{Co}$ [93], Ti [94], V [95], Fe [96], Cr [82]) образуются соединения близких составов и структуры: SrRF_5 , $\text{Sr}_3\text{R}_3\text{F}_{19}$, $\text{Sr}_3\text{R}_2\text{F}_{12}$ [35–37, 92]. Описаны также соединения $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ [60, 99], SrSbF_5 [100], SrNiF_5 [101], SrAuF_5 [102].

В системах $\text{SrF}_2\text{—MF}_4$ синтезировано большое количество соединений SrRF_6 , где $R = \text{Si, Ge, Mn, Cr, Rh, Pd, Pt, Sn, Hf, Zr, Pb, Ce, Np, Pu, U, Th}$ [65, 66, 103], Ti [104], Tb, Pr [103, 105], Ni [102]. Несмотря на то что SrRF_6 ($R = \text{Ce, Th, U, Np, Pu}$) являются разупорядоченными фазами, кристаллизующимися в структуре LaF_3 (тисонита) [106, 107], нет сомнений, что при понижении температуры произойдет упорядочение с дифференциацией катионов по кристаллографическим позициям. Исследование диаграммы плавления расширяет список соединений. В системе $\text{SrF}_2\text{—ZrF}_4$ дополнительно образуются соединения $\text{Sr}_3\text{ZrF}_{10}$, Sr_2ZrF_8 , $\text{Sr}_3\text{Zr}_3\text{F}_{22}$ [103, 108, 109]. Описано соединение Sr_2TbF_8 [103]. Нет сообщений о синтезе SrNbF_6 , хотя ряд MNbF_6 изучен достаточно полно ($M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$) [110].

В системах $\text{SrF}_2\text{—MF}_5$ синтезированы соединения $\text{Sr}(\text{RF}_6)_2$, где $R = \text{Au, As, Sb, Bi}$ [38, 70, 69, 111], и SrRF_7 , где $R = \text{As, Au, Ta}$ [38, 87, 112].

Фторстронциат цезия CsSrF_3 — единственное соединение, при образовании которого фторид стронция выступает в качестве кислоты Льюиса. Во всех остальных многочисленных соединениях, образующихся в системах $\text{SrF}_2\text{—MF}_n$, фторид стронция играет роль основания. Можно сделать вывод, что в многокомпонентных фторидных

стеклах стронций строго играет роль модификатора [113, 114].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер фазовых равновесий в системе $\text{MgF}_2\text{—SrF}_2$ мало подходит для выращивания кристаллов SrMgF_4 . Получение их — результат высокого искусства экспериментаторов. Технологическая устойчивость SrMgF_4 резко превышает термодинамическую устойчивость.

Диаграммы обобщенный момент—электроотрицательность катиона позволяют успешно анализировать образование соединений в группах бинарных систем типа $\text{MgF}_2\text{—MF}_n$ и $\text{SrF}_2\text{—MF}_n$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта “Материалы нового поколения и энергосбережение”, реализуемого в ФГБОУ ВО “МГУ им. Н.П. Огарева” в соответствии с программой “Приоритет 2030” и в соответствии с планом научных работ ИОФ РАН (тема “Квант”). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ЦКП “Материаловедение” ФГБОУ ВО “МГУ им. Н.П. Огарева”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banks E., Nakajima S., Shone M. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 2234.
2. Bingyi Q., Banks E. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. P. 1185.
3. Ishizawa N., Suda K., Etschmann B.E. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2001. V. 57. P. 784.
4. Abrahams S.C. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2002. V. 58. P. 34.
5. Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Голошумова А.А., Лобанов С.И. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 4. С. 727.
6. Пивоварова А.П., Салтыкова В.А., Мельникова О.В., Семин Е.Г. // Тез. докл. VII Всесоюз. симпозиума по химии неорганических фторидов. Душанбе. 9–11 октября 1984 г. М.: Наука, 1984. 266 с.
7. Федоров П.П., Медведева Л.В. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2674.
8. Olkhovaya L.A., Fedorov P.P., Ikrami D.D., Sobolev B.P. // J. Therm. Anal. 1979. V. 15. P. 355. <https://doi.org/10.1007/BF01903660>
9. Стасюк В.А. Изучение седловинных точек на поверхностях ликвидуса и солидуса в тройных системах с трифторидами редкоземельных элементов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1998. 147 с.

10. Икрами Д.Д., Лугинина А.А., Ольховая Л.А., Ручкин Е.Д. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 6. С. 1453.
11. Schnering H.G., Bleckmann P. // Naturwissenschaften. 1968. V. 55. № 7. P. 342.
12. Федоров П.П., Лугинина А.А., Табачкова Н.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1116. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080104>
13. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Korableva S.L., Chernova E.V. // Cryst. Res. Techn. 2023. V. 58. № 5. P. 2200251. <https://doi.org/10.1002/crat.202200251>
14. Goloshumova A.A., Isaenko L.I., Naumov D.Yu. et al. // J. Nanoelectronics and Optoelectronics. 2014. V. 9. P. 1.
15. Ogorodnikov I.N., Pustovarov V.A., Isaenko L.I., Lobanov S.I. // Opt. Mater. 2021. V. 118. P. 111234. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111234>
16. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
17. Ефремова Р.И., Матизен Э.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. Вып. 1. С. 3.
18. Naylor B.F. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 150.
19. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 1. С. 205.
20. Федоров П.И., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 1. С. 215.
21. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 4. С. 1088.
22. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811>
23. Davidovich R.V., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2016. V. 36. № 3. P. 105. <https://doi.org/10.1515/revic-2015-0019>
24. Davidovich R.V., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2017. V. 37. № 3–4. P. 147. <https://doi.org/10.1515/revic-2017-0010>
25. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1371. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100044>
26. Fedorov P.P., Chernova E.V. // J. Fluorine Chem. 2022. V. 263. P. 110031. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2022.110031>
27. Федоров П.П. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1415.
28. Федоров П.П., Ольховая Л.А. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 21. № 1. С. 218.
29. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
30. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 205.
31. Thoma R.E. // Advances in Molten salt Chemistry / Eds. Braunstein J. et al. N.-Y.: Plenum Press, 1975. V. 3. P. 275.
32. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. М.: Металлургия, 1977.
33. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах М.: Металлургия, 1979.
34. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник / Под ред. Посыпайко В.И. М.: Металлургия, 1977. Т. 1, 2.
35. Babel D., Tressaud A. // Inorganic Solid Fluorides. Chemistry and Physics / Ed. Hagenmuller P. Orlando: Academic Press, 1985. P. 77.
36. Massa W., Babel D. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 275.
37. Leblanc M., Maisonneuve V., Tressaud A. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 1191.
38. Mazej Z. // J. Fluorine Chem. 2023. V. 265. P. 110073.
39. Федоров П.П., Жмурова З.И., Бондарева О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1010.
40. Федоров П.П., Саттарова М.А., Спиридонов Ф.М., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 1. С. 163.
41. Федоров П.П., Бучинская И.И., Бондарева О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 8. С. 1380.
42. Икрами Д.Д., Петров С.В., Федоров П.П. и др. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 4. С. 1062.
43. Икрами Д.Д., Федоров П.П., Лугинина А.А., Ольховая Л.А. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 5. С. 1261.
44. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Maslov V.A. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. № 6. P. 830. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-830-834>
45. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 7. С. 1202.
46. Ольховая Л.А., Карпенко Г.А., Икрами Д.Д., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 11. С. 2919.
47. Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90057-4)
48. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 6. P. 2836. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
49. Федоров П.П., Бучинская И.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004207>
50. Кувакин М.А., Новикова З.М. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 1356.
51. Roy R. // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. № 12. P. 581.
52. Schrama A.H.M. // Physica. 1973. V. 68. P. 279.
53. Kerbe W., Weil M., Kubel F., Hagemann H. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 343.
54. Recker K., Wallrafen F., Haussühl S. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 26. P. 97.
55. Donaldson J.D., Senior B.J. // J. Chem. Soc. 1967. V. A11. P. 1821.
56. Икрами Д.Д., Кузнецова Н.И., Балашова О.И. // Тез. докл. IX Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Череповец, 1990. С. 149.
57. Portier J., Tressaud A., Menil F. et al. // J. Solid State Chem. 1969. V. 1. P. 100.
58. Комиссарова Л.Н., Покровский Б.И. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 599.
59. Cretenet J.-C. // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. P. 399.

60. *Островская Т.В., Аминова С.А.* // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. С. 657.
61. *Müller B.G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. V. 555. P. 57.
62. *Костюков А.А., Карнов А.Б.* // Тр. Ленинградского политехн. ин-та. 1957. № 188. С. 588.
63. *Введенский В.Д., Страшко Н.Б., Тетерин Г.А., Семин Е.Г.* // Тез. докл. VII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Душанбе, 1984. С. 81.
64. *Weil M., Werner F.* // Monatsh. Chem. 2001. P. 769.
65. *Bandemehr J., Baumann D., Seibald M. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 3861.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100576>
66. *Reinen D., Steffens F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V. 441. P. 63.
67. *Chassaing J., Bizot D., Montail C.* // Rev. Chim. Miner. 1983. V. 20. P. 753.
68. *Mazej Z.* // J. Fluorine Chem. 2004. V. 125. P. 1723.
69. *Попов А.И., Вальковский М.Д., Суховерхов В.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 11. С. 2831.
70. *Samouel M., Salle P., Dixuier J., Plurieu P.* // C.R. Acad. Sci. 1972. V. C274. P. 955.
71. *Gantar D., Leban I., Frlec B., Holloway J.H.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987. P. 2379.
72. *Montail C., Chassaing J.* // Rev. Chim. Miner. 1979. V. 16. P. 104.
73. *Раков Е.Г., Федоров Г.Г., Сударигов Б.Н.* // Тез. докл. III Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Одесса, 1972. С. 98.
74. *Матейко З.А., Бухалова Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 1. С. 165.
75. *Бережная В.Т., Бухалова Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. С. 2179.
76. *Бережная В.Т., Бухалова Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 9. С. 2061.
77. *Безносилов Б.В.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 1. С. 113.
78. *Nafziger R.H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 9. P. 467.
79. *Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 534.
80. *Müller B., Hoppe R.* // Mater. Res. Bull. 1972. V. 7. P. 1297.
81. *Dumora D., Ravez J., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. V. 4. P. 1301.
82. *Dumora D., Ravez J., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. V. 6. P. 2010.
83. *Denes G., Pannetier J., Lucas J.* // C.R. Acad. Sci. 1975. V. C280. № 12. P. 831.
84. *Ravez J., De Pape R., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. № 11. P. 4375.
85. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 7. С. 1033.
<https://doi.org/10.1134/S003602361207011X>
86. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 17.
87. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. P. 1. The High-temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2000.
88. *Ravez J., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. № 10. P. 3452.
89. *Grannec J., Ravez J.* // C.R. Acad. Sci. 1970. V. C270. P. 2059.
90. *Ravez J., Grannec J., Portier J.* // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. P. 131.
91. *Ravez J., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. № 7. P. 2545.
92. *Von der Mühl R., Ravez J.* // Rev. Chim. Miner. 1974. V. 11. P. 652.
93. *Ravez J., Grannec J., von der Mühl R.* // C.R. Acad. Sci. 1971. V. C272. № 11. P. 1042.
94. *Ravez J., Vassiliadis M., Hagenmuller P.* // C.R. Acad. Sci. 1969. V. C262. P. 1876.
95. *Cretenet J.-C.* // C.R. Acad. Sci. 1969. V. C268. P. 945.
96. *Ravez J., Viollet J., De Pape R., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. № 4. P. 1325.
97. *Бреусов О.Н., Транн Г., Новоселова А.В., Симанов Ю.П.* // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 3. С. 671.
98. *Fouassier C., Latourrette B., Portier J., Hagenmuller P.* // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 8. P. 933.
99. *De Pape R., Ravez J.* // C.R. Acad. Sci. 1962. V. 254. P. 4171.
100. *Gravereau P., Mirambet C., Fournes L. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 1990. V. 46. № 12. P. 2294.
101. *Fleischer T., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. V. 490. P. 121.
102. *Hoppe R.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981. V. 20. P. 63.
103. *Largeau E., El-Ghozi M.* // J. Fluorine Chem. 1998. V. 89. P. 223.
104. *Ravez J., Vassiliadis M., Mühl R., Hagenmuller P.* // Rev. Chim. Miner. 1970. V. 7. P. 967.
105. *Feldner K., Hoppe R.* // Rev. Chim. Miner. 1983. V. 20. № 3. P. 351.
106. *Zachariasen W.H.* // Acta Crystallogr. 1949. V. 2. P. 388.
107. *Keller C., Salzer M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 2925.
108. *Ратникова И.Д., Корнев Ю.М., Новоселова А.В.* // Журн. неорган. химии. 1980. V. 25. P. 816.
109. *Laval J.P.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 309. P. 122962.
110. *Chassaing J., Montail C., Bizot D.* // J. Solid State Chem. 1982. V. 43. № 3. P. 327.
111. *Frlec B., Gantar D., Holloway J.H.* // J. Fluorine Chem. 1982. V. 19. P. 485.
112. *Bunic T., Tramsek M., Goreshnik E. et al.* // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 88.
113. *Федоров П.П.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 6. С. 1141.
114. *Федоров П.П.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1415.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.34:546.47.546.712.546.713.546.28+543.422.2+543.57

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--ZnO--SiO}_2$ и MnO--ZnO--SiO_2

© 2023 г. Н. А. Зайцева^{a, b, *}, Р. Ф. Самигуллина^a, И. В. Иванова^a, Т. И. Красненко^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^bУральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

*e-mail: natalzay@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 26.07.2023 г.

Принята к публикации 27.07.2023 г.

Работа посвящена триангуляции систем $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--ZnO--SiO}_2$ и MnO--ZnO--SiO_2 и установлению фазовых превращений при формировании твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$. Диаграммы фазовых равновесий построены с учетом температур существования каждого из оксидов марганца, фазового состава двойных систем и контрольных точек, фазовый состав которых позволил выявить положение вторичных треугольников. Фазовый состав продуктов взаимодействия исходных оксидов и последовательность фазовых превращений при синтезе $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ контролировали методами рентгенофазового и термического анализа. Установлено, что соотношения фаз в системе $\text{MnO}_x\text{--ZnO--SiO}_2$ обусловлены изменением зарядовых состояний ионов марганца с ростом температуры. Показано, что триангуляция системы $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$ при 800°C определена конодой $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{--Zn}_2\text{SiO}_4$ и разбивает систему на элементарные треугольники $\text{ZnO--Zn}_2\text{SiO}_4\text{--ZnMn}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{--ZnMn}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2$ и $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2\text{--Mn}_2\text{O}_3$. Установлено, что при температурах выше 1000°C образуется твердый раствор $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$, ограниченный составом $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$. Триангуляция тройной системы MnO--ZnO--SiO_2 определена элементарным треугольником $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4\text{--ZnO--MnSiO}_3$.

Ключевые слова: Zn_2SiO_4 : Mn, виллемит, гетеролит, твердый раствор

DOI: 10.31857/S0044457X23601347, **EDN:** RMQNLO

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фазовым равновесиям и химическим взаимодействиям оксидов марганца, цинка и кремния обусловлен прежде всего необходимостью совершенствования технологий получения функциональных материалов для современных практических приложений: перспективного материала для электрохимических устройств ZnMn_2O_4 [1–3] и люминофора зеленого свечения Zn_2SiO_4 : Mn [4–6]. Люминофор Zn_2SiO_4 : Mn представляет собой твердый раствор $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ со структурой виллемита [7], где ионы Mn^{2+} замещают часть ионов цинка. Синтез образцов этого твердого раствора выполняют как керамическим способом [4], так и методами “мягкой химии”, но и во втором случае процесс синтеза включает в себя стадию высокотемпературного отжига [8, 9]. Однако существует противоречивая информация о том, какие примесные фазы могут быть обнаружены при синтезе образцов $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ после их финальных отжигов: в работах [6, 8] примесной фазой был гетеролит ZnMn_2O_4 , в работе [9] – родонит MnSiO_3 ,

авторы [10] утверждают, что после отжига при 1150°C примесью является тефроит Mn_2SiO_4 .

Подробное исследование процессов фазообразования при керамическом синтезе $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ показало [4], что на промежуточных стадиях синтеза образуются фазы ZnMn_2O_4 и MnSiO_3 и исчезают при выходе системы на равновесие, а их наличие в образце свидетельствует о незавершенности процесса синтеза. Эта информация также говорит о том, что в последовательности фазообразования $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ участвуют двойные соединения, располагающиеся на сторонах фазовых треугольников, образованных простыми оксидами марганца, цинка и кремния. Следовательно, построение фазовых равновесий в системах из простых оксидов должно базироваться на учете этих двойных соединений и на понимании того, что оксид марганца при различных температурах существует в различных фазовых модификациях. Так, при выходе за границу твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ примеси в образцах должны были бы определяться фазовыми равновесиями в системе MnO--ZnO--SiO_2 , однако из-за термиче-

ской неустойчивости оксида MnO [11] в зависимости от температур отжига определяющими также могут быть фазовые равновесия в тройной системе $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$ или $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--ZnO--SiO}_2$. Следует отметить, что фазовые равновесия в двойных системах ZnO--SiO_2 [12–14], ZnO--MnO_x [15, 16] и $\text{SiO}_2\text{--MnO}_x$ [17–19], образующих фазовые треугольники $\text{ZnO--SiO}_2\text{--MnO}_x$, изучены достаточно хорошо. В этих системах обнаружены соединения Zn_2SiO_4 , ZnMn_2O_4 , $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$, MnSiO_3 и Mn_2SiO_4 , устойчивые в различных температурных интервалах. В системах, образованных тремя оксидами, известен лишь твердый раствор $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ на основе виллемита. Эта информация позволяет сформулировать цель настоящей работы – исследование фазовых равновесий и химических взаимодействий исходных оксидов и продуктов их реакций на воздухе в тройных системах $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--ZnO--SiO}_2$ и MnO--ZnO--SiO_2 . Для построения фазовых диаграмм трехкомпонентных оксидных систем использованы данные о двухкомпонентных системах и результаты фазового анализа термообработанных трехкомпонентных образцов, позволившие выявить границы вторичных треугольников, входящих в состав тройных диаграмм.

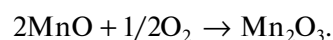
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали ZnO (ч. д. а), SiO_2 (ч. д. а), Mn_2O_3 (х. ч.), предварительно отожженные при 650°C в течение 5 ч, и MnO (ч.). Образцы синтезировали из стехиометрической смеси исходных оксидов, которую гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке в среде этанола и отжигали ступенчато в интервале температур $800\text{--}1250^\circ\text{C}$. Охлаждение образцов проводили в муфельной печи. Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически (Shimadzu XRD-7000S, CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$, шаг сканирования 0.02°), сопоставляя данные РФА с рентгенометрическими характеристиками исходных оксидов, силикатов цинка и марганца и ZnMn_2O_4 (база порошковых стандартов PDF2, ICDD USA, release 2009). Совмещенный термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) выполняли в атмосфере воздуха в режиме нагрева (термоанализатор Setsys Evolution (Setaram), скорость сканирования $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, стандарт – Al_2O_3). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) осуществляли на микроскопе JEOL JSM 6390LA (коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300000$, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ). Энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДА) проводили на анализаторе EX-23010BU.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое поведение исходных оксидов

Первым шагом исследования было уточнение температурных областей существования каждого из оксидов марганца. Для этого был выполнен термогравиметрический и дифференциальный термический анализ оксида MnO в режиме непрерывного нагревания (рис. 1). В интервале температур $120\text{--}600^\circ\text{C}$ происходит рост массы образца, причем наиболее интенсивно процесс идет в интервале температур $450\text{--}600^\circ\text{C}$ и сопровождается экзотермическим эффектом. Экспериментально определенная прибыль массы составляет 10.9% , что близко к теоретической величине 11.1% , обусловленной протеканием реакции окисления:



В интервале температур $700\text{--}900^\circ\text{C}$ масса образца оксида марганца остается неизменной. При нагревании $>900^\circ\text{C}$ наблюдается резкая потеря массы, обусловленная выходом кислорода в газовую фазу при превращении оксида Mn_2O_3 в оксид Mn_3O_4 по реакции:



что подтверждается близкими значениями теоретически рассчитанной убыли массы ($\Delta m = 3.6\%$) с экспериментально зафиксированной ($\Delta m = 3.9\%$) и согласуется с данными работ [3, 20]. При повышении температуры до 1250°C масса образца практически не изменяется. Наблюдаемый при 1180°C эндотермический эффект без изменения массы соответствует структурному фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, описанному в работе [21]. При нагревании $>1250^\circ\text{C}$ происходит постепенная убыль массы образца до возвращения к исходному значению, что указывает на разложение оксида Mn_3O_4 на исходный оксид MnO и кислород:



Температурная зависимость массы оксида цинка приведена на рис 1б. При нагреве до температуры 1200°C масса образца неизменна. При более высоких температурах происходит некоторая потеря массы образца, обусловленная испарением оксида цинка [22, 23]. Оксид кремния, согласно диаграмме Феннера, в интервале температур $500\text{--}1300^\circ\text{C}$ стабилен [24].

Проведенный анализ термического поведения исходных оксидов позволил выделить температурные интервалы, в которых рассмотрены их фазовые равновесия: $800\text{--}900^\circ\text{C}$ для тройной системы $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$; $950\text{--}1200^\circ\text{C}$ для системы $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--ZnO--SiO}_2$, а при температурах от 1250°C целесообразно рассматривать тройную систему MnO--ZnO--SiO_2 .

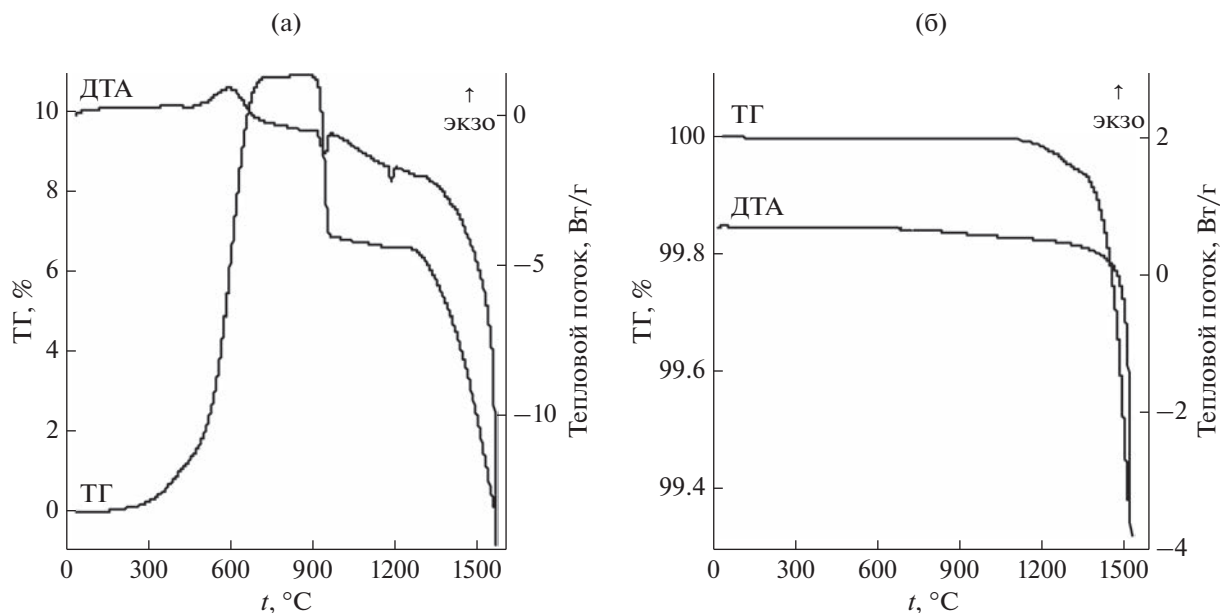


Рис. 1. Кривые нагревания ТГ и ДТА MnO (а) и ZnO (б).

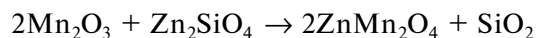
Химические взаимодействия и фазовые равновесия в системе Mn_2O_3 — ZnO — SiO_2

Тройная система Mn_2O_3 — ZnO — SiO_2 включает в себя индивидуальные соединения виллемит Zn_2SiO_4 [12–14] и гетеролит $ZnMn_2O_4$ [15, 16]. Виллемит Zn_2SiO_4 образуется при термоактивации смеси ZnO и SiO_2 в диффузионном режиме [13]. Манганит $ZnMn_2O_4$ со структурой шпинели принадлежит бинарной системе ZnO — Mn_2O_3 . Эволюция фазового состава эквимольной смеси ZnO и Mn_2O_3 при твердофазном синтезе $ZnMn_2O_4$ на воздухе происходит в несколько этапов. На первом этапе образуется твердый раствор $Zn_{1-x}Mn_x^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ с градиентом x по толщине продукта реакции, что обусловлено большей химической активностью Mn_2O_3 по сравнению с ZnO . Этот процесс идет по “принципу домино” с постоянным ростом x до полного исчерпания Mn_2O_3 , если температуры отжига $< 900^\circ C$. Параллельно с этим процессом в области температур 800 – $850^\circ C$ на границе $Zn_{1-x}Mn_x^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ (при $x = 0$) с ZnO образуется неустойчивое соединение $ZnMnO_3$. При нагревании до более высоких температур не успевший вступить в реакцию Mn_2O_3 переходит в Mn_3O_4 , который быстро взаимодействует с ZnO с образованием $ZnMn_2O_4$. Завершающей стадией процесса синтеза является взаимодействие образовавшегося в начале процесса твердого раствора $Zn_{1-x}Mn_x^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ с оставшимся ZnO до полно-

го превращения в стехиометричный гетеролит $ZnMn_2O_4$ [3].

Возможные варианты конод в тройной системе Mn_2O_3 — ZnO — SiO_2 представлены на рис. 2а. Для определения истинного хода конод был выполнен рентгенофазовый анализ образца, состав которого соответствует точке пересечения альтернативных равновесий Mn_2O_3 — Zn_2SiO_4 и SiO_2 — $ZnMn_2O_4$.

Смесь оксида марганца Mn_2O_3 и предварительно синтезированного виллемита Zn_2SiO_4 в мольном соотношении 2 : 1 выдержали при температуре $800^\circ C$ в течение 10 ч. На рис. 3 представлены дифрактограммы смеси Mn_2O_3 и Zn_2SiO_4 до и после ее термообработки. На дифрактограмме отожженного образца отсутствуют дифракционные максимумы, соответствующие фазам Mn_2O_3 и Zn_2SiO_4 . Все зарегистрированные максимумы относятся к структуре гетеролита $ZnMn_2O_4$, что свидетельствует о протекании твердофазной реакции:



с образованием гетеролита $ZnMn_2O_4$ и рентгеноаморфного оксида кремния. Наличие второй фазы установлено методом СЭМ при съемке в отраженных электронах [25]. На снимках видно неомогенное распределение рентгеновского контраста, характерное для неоднородных образцов (рис. 4). Результаты энергодисперсионного анализа подтверждают исходную мольную пропорцию марганца, цинка и кремния $Mn : Zn : Si = 4 : 2 : 1$ и показывают наличие двух фаз разного элементного состава (табл. 1).

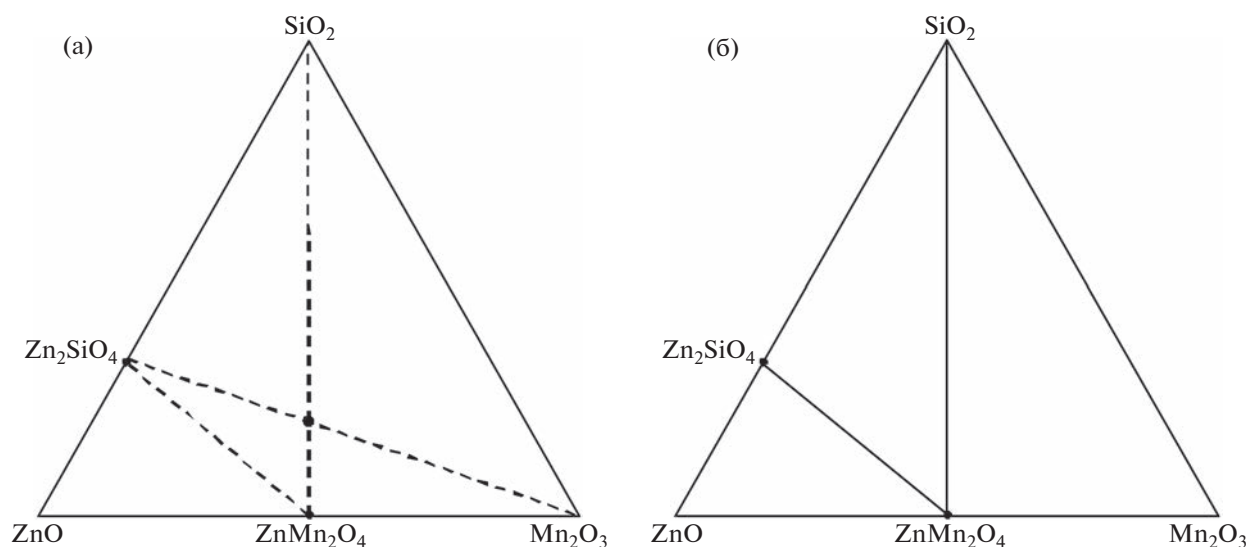


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$ при 800°C на воздухе: предполагаемые (а) и установленные (б).

Отжиг искусственной смеси ZnMn_2O_4 и SiO_2 в мольном соотношении 2 : 1 при 800°C в течение 10 ч подтвердил наличие равновесия $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2$, так как рентгенограмма образца после отжига полностью совпала с рентгенограммой на рис. 3б. Таким образом, тройная система $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$ разбивается конодами $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2$ и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{--ZnMn}_2\text{O}_4$ на три элементарных треугольника: $\text{ZnO--Zn}_2\text{SiO}_4\text{--ZnMn}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{--ZnMn}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2$ и $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2\text{--Mn}_2\text{O}_3$.

Химические взаимодействия и соотношение фаз в системе $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--ZnO--SiO}_2$

Установленное при температуре 800°C равновесие фаз в тройной системе $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$ не сохраняется при более высокой температуре, так как при 900°C оксид Mn_2O_3 переходит в оксид Mn_3O_4 , и при температурах выше 900°C необходимо рассматривать тройную систему $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--ZnO--SiO}_2$.

Эта система включает браунит $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ [19], виллемит Zn_2SiO_4 и гетеролит ZnMn_2O_4 , образующий непрерывный твердый раствор с Mn_3O_4 со структурой шпинели [16]. Авторами [26] показано, что браунит стабилен на воздухе в температурном интервале $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ и при дальнейшем нагревании разлагается на MnSiO_3 и Mn_3O_4 с вы-

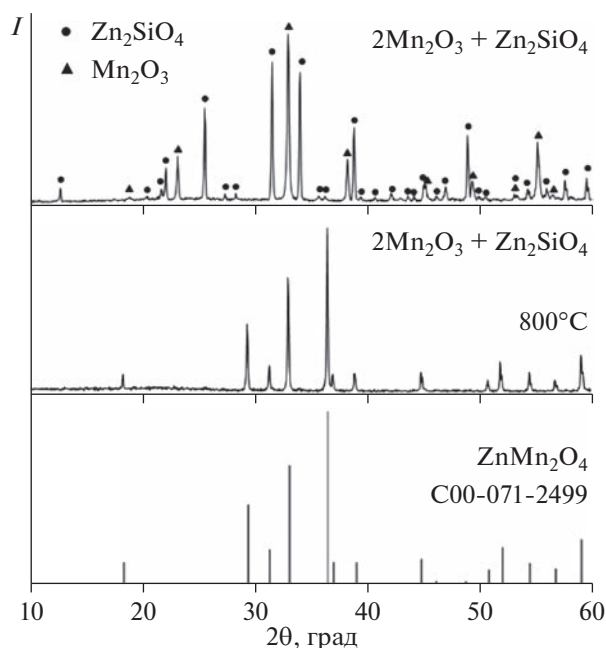


Рис. 3. Дифрактограммы смеси $2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ до и после термообработки.

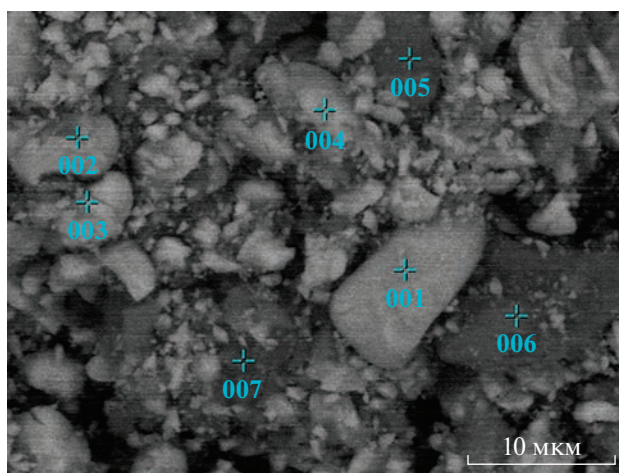


Рис. 4. СЭМ-изображения образца, полученного термообработкой при 800°C смеси $2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$.

Таблица 1. Элементный состав образца $2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ в различных точках после его отжига при 800°C по результатам ЭДА

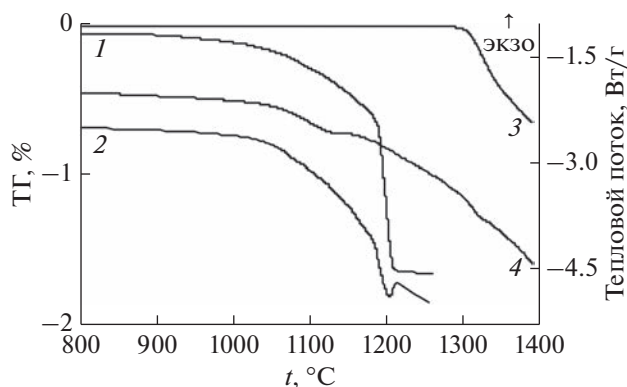
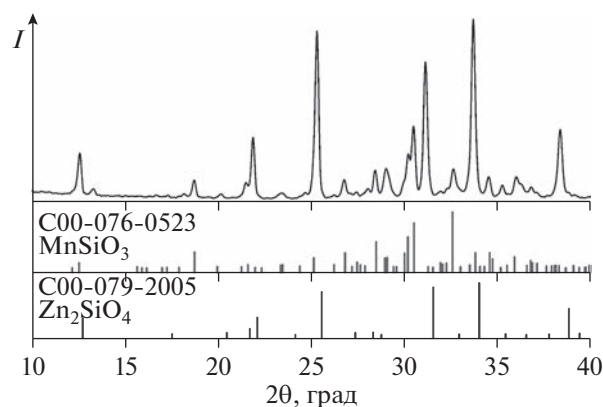
Точка	Элемент, мас. %			
	O	Si	Mn	Zn
001	31.8	0.9	42.6	24.7
002	33.9	5.3	38.4	22.4
003	31.5	0.9	41.1	26.5
004	33.9	5.7	37.5	22.9
005	42.7	23.4	23.1	10.7
006	49.1	38.2	7.4	5.3
007	47.4	34.5	11.0	7.1

делением кислорода. Силикат Zn_2SiO_4 устойчив до температуры плавления 1512°C [14]. Гетеролит ZnMn_2O_4 существует как индивидуальное вещество до температуры 1300°C , при которой разлагается на ZnO и твердый раствор $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ [3]. Совместное нагревание ZnMn_2O_4 с оксидом кремния приводит к их химическому взаимодействию уже при 1000°C , что установлено по результатам ТГА и ДТА эквимольной смеси ZnMn_2O_4 и SiO_2 (рис. 5). При ее нагревании $>1000^\circ\text{C}$ наблюдается убыль массы, что связано с выходом кислорода в газовую фазу при восстановлении части ионов Mn^{3+} до Mn^{2+} . При 1180°C падение массы интенсифицируется и сопровождается эндотермическим эффектом, который соответствует температуре фазового перехода в родоните MnSiO_3 [27]. Для проверки факта образования родонита был проведен модельный эксперимент: эквимольную смесь ZnMn_2O_4 и SiO_2 отжигали при температуре 1200°C в течение 10 ч. Рентгенофазовый анализ этого образца выявил наличие двух фаз: виллемита и родонита (рис. 6). Следовательно, ускорение химического взаимодей-

ствия ZnMn_2O_4 и SiO_2 обусловлено фазовым переходом в образующемся MnSiO_3 (эффект Хедвалла). Методом люминесцентного анализа [4] показано, что образующаяся в этой смеси при температурах $>900^\circ\text{C}$ фаза со структурой виллемита является не индивидуальным соединением Zn_2SiO_4 , а твердым раствором $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$. Таким образом, при температурах $>1000^\circ\text{C}$ происходит взаимодействие между ZnMn_2O_4 и SiO_2 с образованием MnSiO_3 и $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$, принадлежащих тройной системе $\text{MnO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, что делает невозможным триангуляцию фазовых равновесий в системе $\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$.

Фазовые равновесия в системе $\text{MnO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$

В рассматриваемой тройной системе кроме простых исходных оксидов присутствуют силикаты марганца MnSiO_3 , Mn_2SiO_4 [17, 27] и твердый раствор $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ ($x \leq 0.2$) [28]. Возможные варианты хода соединяющих их конод представлены на рис. 7а. Для экспериментального определения элементарных треугольников был исследован фазовый состав образцов, принадлежащих


Рис. 5. Фрагменты кривых нагревания ТГ и ДТА смеси $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$ (1, 2) и индивидуального ZnMn_2O_4 (3, 4).

Рис. 6. Дифрактограмма смеси $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$ после термической обработки при 1200°C .

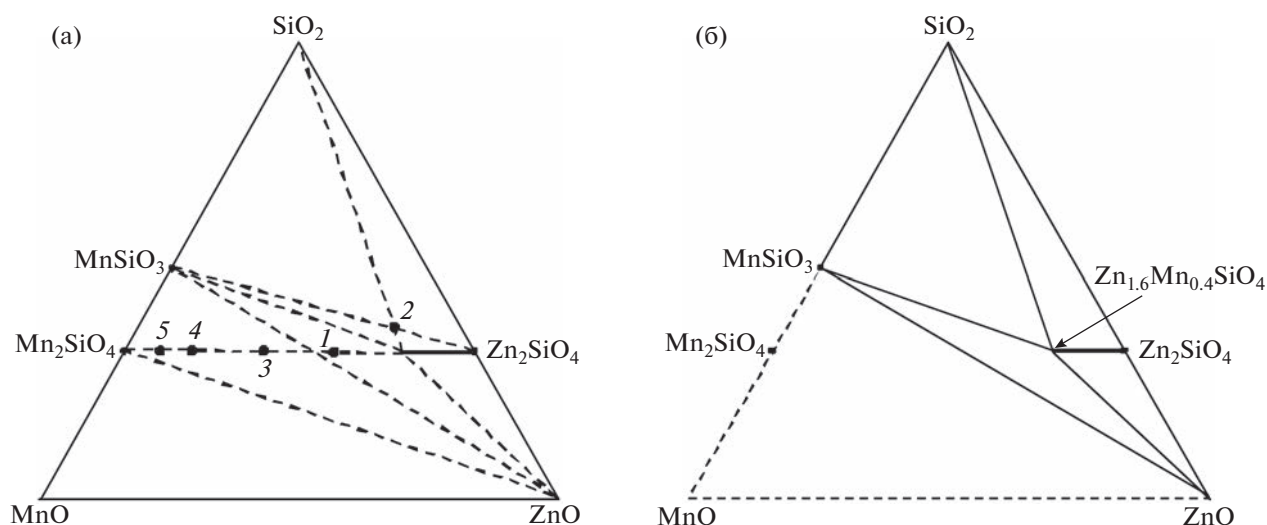
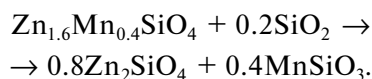


Рис. 7. Фазовые равновесия в системе MnO–ZnO–SiO_2 при 1250°C на воздухе: предполагаемые (а) и установленные (б).

квазибинарной системе $\text{Mn}_2\text{SiO}_4\text{–Zn}_2\text{SiO}_4$ (метод изоформульного сечения [29, 30]). Ключевым вопросом триангуляции системы MnO–ZnO–SiO_2 является определение фазового состава отожженной при 1250°C смеси оксидов ZnO , MnO и SiO_2 , взятых в мольном соотношении $1.2 : 0.8 : 1.0$ (точка 1). Состав отожженного образца, согласно данным РФА (рис. 8), представлен фазами со структурой виллемита, родонита и вюрцита. На основании полученных результатов установлен элементарный треугольник $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4\text{–MnSiO}_3\text{–ZnO}$.

Следующим шагом была проверка реализации одного из двух альтернативных предполагаемых равновесий: $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4\text{–SiO}_2$ или $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{–MnSiO}_3$. Для этого смесь $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ и SiO_2 в

мольном соотношении $1 : 0.2$, соответствующую точке пересечения этих конод (точка 2), отжидали при температуре 1250°C в течение 10 ч для проверки протекания реакции:



Оказалось, что дифракционная картина образца остается неизменной, максимумы, соответствующие фазе MnSiO_3 , после отжига не фиксируются. Следовательно, равновесие между Zn_2SiO_4 и MnSiO_3 не реализуется. Полученные результаты позволили выделить еще два элементарных треугольника: $\text{SiO}_2\text{–Zn}_2\text{SiO}_4\text{–Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ и $\text{SiO}_2\text{–MnSiO}_3\text{–Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ (рис. 7б). Логично предположить, что должна существовать конода, соединяющая Mn_2SiO_4 и ZnO . Для проверки этого предположения были исследованы составы, принадлежащие квазибинарному разрезу $\text{Mn}_2\text{SiO}_4\text{–Zn}_2\text{SiO}_4$ (точки 3, 4, 5 на рис. 7а). Однако уже при нагревании до 1200°C происходит плавление образцов, что, вероятно, обусловлено плавлением $\text{MnSiO}_3\text{–Mn}_2\text{SiO}_4$, ZnO–MnSiO_3 , $\text{ZnO–Mn}_2\text{SiO}_4$ или тройных эвтектик [18]. На рис. 7б приведена итоговая триангуляция системы MnO–ZnO–SiO_2 , выполненная на основе полученных экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены химические взаимодействия и фазовые равновесия в трех тройных системах, в каждой из которых неизменными участниками являются оксиды ZnO и SiO_2 , а третьим – переменным компонентом – один из оксидов марганца (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4). Химические взаимодействия и

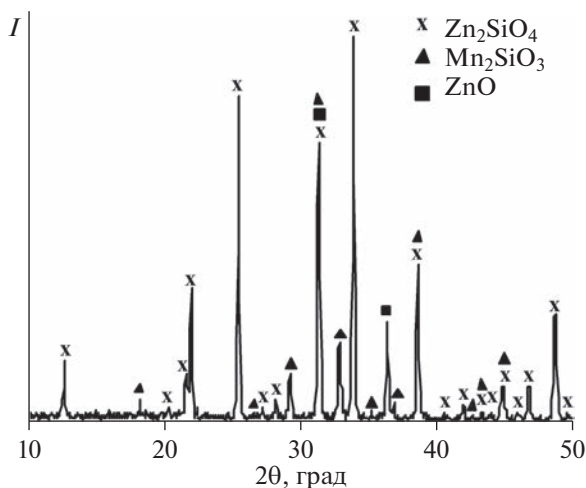


Рис. 8. Дифрактограмма смеси оксидов ZnO , MnO и SiO_2 , взятых в мольном соотношении $1.2 : 0.8 : 1.0$ после ее термообработки при 1250°C .

равновесия фаз в системах $\text{MnO}_x\text{--ZnO--SiO}_2$ обусловлены изменением степеней окисления марганца при изменении температуры.

Тройная система $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2$ при 800°C на воздухе разбивается на три элементарных треугольника: $\text{ZnO--Zn}_2\text{SiO}_4\text{--ZnMn}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{--ZnMn}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2$ и $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{--SiO}_2\text{--Mn}_2\text{O}_3$.

Диаграмма фазовых равновесий в тройной системе MnO--ZnO--SiO_2 ограничена областью $\text{ZnO--SiO}_2\text{--MnSiO}_3$, которая разбивается на четыре элементарных треугольника: $\text{ZnO--Zn}_2\text{SiO}_4\text{--Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{--Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4\text{--SiO}_2$, $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4\text{--SiO}_2\text{--MnSiO}_3$, $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4\text{--MnSiO}_3\text{--ZnO}$.

Найденные равновесия служат основой для контроля полноты протекания реакций при синтезе кристаллофосфора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к. х. н. О.И. Гырдазову за проведение сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (грант № АААА-А19-119031890026-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei Ch., Yu J., Qiu G. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 938. P. 168554. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168554>
2. Chen J., Zuo H., Wang Ch.-Q. et al. // Electrochim. Acta. 2022. V. 426. P. 140780. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140780>
3. Ivanova I.V., Zaitseva N.A., Samigullina R.F. et al. // Solid State Sci. 2023. V. 136. P. 107110. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107110>
4. Samigullina R.F., Ivanova I.V., Zaitseva N.A. et al. // Opt. Mater. 2022. V. 132. P. 112788. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112788>
5. Krasnenko T.I., Samigullina R.F., Zaitseva N.A. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 907. P. 164433. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164433>
6. Krasnenko T.I., Enyashin A.N., Zaitseva N.A. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 820. P. 153129. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153129>
7. Симонов М.А., Сандомирский П.А., Егоров-Тисменко Ю.К. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 581.
8. Петровых К.А., Кортов В.Г., Гапоненко Н.В. и др. // Физика тв. тела. 2016. Т. 58. № 10. С. 2062.
9. Abo-Naf S.M., Marzouk M.A. // Nano-Structures & Nano-Objects. 2021. V. 26. P. 100685. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2021.100685>
10. Park K.W., Lim H.S., Park S.W. et al. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 636. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.032>
11. Huebner J.S., Sato M. // Am. Mineral. 1970. V. 55. P. 934.
12. Bunting E.N. // J. Am. Ceram. Soc. 1930. V. 13. P. 5. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1930.tb16797.x>
13. Isomaki I., Zhang R., Xia L. et al. // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2018. V. 28. P. 1869. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64832-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64832-0)
14. Samigullina R.F., Krasnenko T.I. // Mater. Res. Bull. 2020. V. 129. P. 110890. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110890>
15. Driessens F.C.M., Rieck G.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1593. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80056-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80056-8)
16. Nadherný L., Jankovsky O., Sofer Z. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 555. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.008>
17. Glasser F.P. // Am. J. Sci. 1958. V. 256. P. 398. <https://doi.org/10.2475/ajs.256.6.398>
18. Morris A.E., Muan A. // JOM. 1966. V. 18. № 8. P. 957. <https://doi.org/10.1007/bf03378486>
19. Abs-Wurmbach I. // Contrib. Mineral. Petrol. 1980. V. 71. P. 393.
20. Cao Q.-S., Lu W.-Zh., Zou Zh.-Y. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 661. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.198>
21. Троянчук И.О., Акимов А.И., Каспер Н.В. и др. // Физика тв. тела. 1994. Т. 36. № 11. С. 3263. <https://journals.ioffe.ru/articles/16709>
22. Казенас Е.К., Звиаддзе Г.Н., Больших М.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 2. С. 67.
23. Грибченкова Н.А., Смирнова А.С., Сморгачева К.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1754. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120047>
24. Fenner C.N. // J. Wash. Acad. Sci. 1912. V. 2. № 20. P. 471.
25. Гырдасова О.И., Степанов А.Е., Наумов С.В. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. № 14. С. 583. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.583>
26. Huang J.-H., Rosen E. // Phys. Chem. Miner. 1994. V. 21. P. 228.
27. Liebau F., Sprung M., Thilo E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1958. V. 297. P. 213. <https://doi.org/10.1002/zaac.19582970310>
28. Онуфриева Т.А., Красненко Т.И., Зайцева Н.А. и др. // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. № 5. С. 908. Onufrieva T.A., Krasnenko T.I., Zaitseva N.A. et al. // J. Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 5. P. 806. <https://doi.org/10.1134/S1063783419050238>
29. Слободин Б.В., Красненко Т.И., Добрынин Б.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 11. С. 1922.
30. Ахмедов Э.Дж., Алиев З.С., Бабанлы Д.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 498. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040024>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.33+546.6

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОКСИДА ВИСМУТА-КОБАЛЬТА-ДИСПРОЗИЯ:
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ РЕШЕТКИ

© 2023 г. Н. И. Мацкевич^{a, *}, А. Н. Семерикова^a, Н. В. Гельфонд^a,
В. П. Зайцев^{a, b}, М. Ю. Мацкевич^a, О. И. Ануфриева^a, А. А. Федоров^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bСибирский государственный университет водного транспорта,
ул. Щетинкина, 33, Новосибирск, 630033 Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Методом твердофазных реакций получен оксид висмута-кобальта-диспрозия состава $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$. Показано, что соединение имеет кубическую структуру, пр. гр. Fmm , параметр решетки $a = 0.55279(5)$ нм. Энтальпия растворения и стандартная энтальпия образования для соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ измерены методом калориметрии растворения и составили: $\Delta_{\text{sol}}H^0 = -1017.0 \pm 7.5$ кДж/моль, $\Delta_f H^0 = -5338.8 \pm 19.9$ кДж/моль соответственно. С использованием цикла Борна–Габер рассчитана энтальпия решетки: $\Delta_{\text{lat}}H^0 = -99020$ кДж/моль. Показано, что энтальпия решетки увеличивается по абсолютной величине с уменьшением радиуса редкоземельного элемента в ряду неодим–диспрозий–гольмий.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид кобальта, оксид диспрозия, энтальпия образования, энтальпия решетки

DOI: 10.31857/S0044457X23601402, **EDN:** BWNIYL

ВВЕДЕНИЕ

Соединения на основе оксидов висмута, редкоземельных и переходных элементов являются перспективными материалами для использования в электрокатализе, кислородных керамических генераторах, электролитах топливных элементов, газовых сенсорах и др. [1–10]. Одним из уникальных свойств этих соединений является высокая ионная проводимость в области средних температур, связанная с существованием δ -формы оксида висмута ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), которая имеет кубическую структуру флюорита. Ионная проводимость δ -формы оксида висмута составляет $\sigma = 1$ См/см при 750°C.

Известно, что в системе Bi-O существуют только две стабильные фазы: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имеет моноклинную структуру и является стабильной от комнатной температуры до 730°C, в то время как фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является устойчивой от 730°C до температуры плавления. Большое количество исследований было предпринято для стабилизации δ -формы оксида висмута до комнатных температур. Для этого проводили за-

мещение висмута как изовалентными (лантаноиды и др.), так и неизовалентными (вольфрам, ниобий) элементами [11–15]. В соединениях на основе оксида висмута, замещенных редкоземельными элементами (PЗЭ), обнаружена следующая тенденция. Ионная проводимость увеличивается с ростом радиуса PЗЭ , но стабильность при этом уменьшается [16, 17]. Таким образом, существует корреляция между ионной проводимостью и стабильностью.

Наибольшие успехи при замещении δ -формы оксида висмута были достигнуты для соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{RE}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, когда было проведено замещение висмута на рений и редкоземельные элементы [18, 19]. В данном случае удалось провести замещение на все редкоземельные элементы от лантана до лютеция. Ионная проводимость полученных новых соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{RE}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ сравнима с ионной проводимостью висмут-ванадиевых оксидов, замещенных PЗЭ [20, 21].

В работе [22] представлен обзор термодинамических свойств для соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{RE}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ со всеми лантаноидами (от лантана до лютеция).

На основе экспериментальных исследований показано, что энтальпия решетки уменьшается от лютеция до лантана. Сравнение с ионной проводимостью показывает, что ионная проводимость увеличивается при переходе от соединений с лютецием к соединениям с лантаном. Отсюда следует очень важный вывод о важности изучения термодинамических свойств ионных проводников, которые позволяют предсказывать направление изменения как термодинамических характеристик, так и ионной проводимости.

Как показано в литературе, перренаты являются достаточно гигроскопичными. Кроме того, рений является дорогостоящим элементом. В связи с этим в настоящей работе получено соединение, в котором висмут замещен на кобальт и диспрозий. Выбор кобальта обусловлен тем, что в ряде соединений он, как и рений в соединениях $\text{Bi}_{12.5}\text{RE}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, имеет тетрагональную координацию.

Целью настоящей работы является термохимическое исследование оксида висмута-кобальта-диспрозия методом реакционной калориметрии, расчет стандартной энтальпии образования и энтальпии решетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение состава $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ было синтезировано методом твердофазных реакций [23]. Для синтеза использовали следующее оборудование: весы аналитические (точность 0.0001 г) ВЛ-224В-С, планетарную мельницу Fritsch Pulverisette 6, пресс гидравлический ПГР-400, печь SNOL 4/1300.

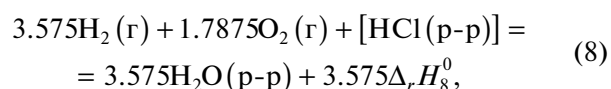
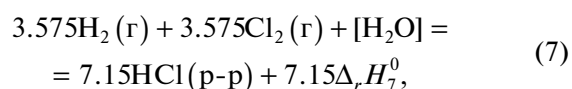
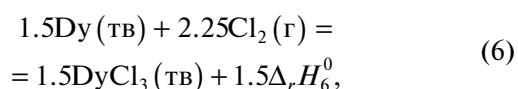
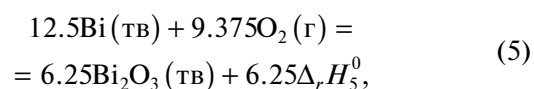
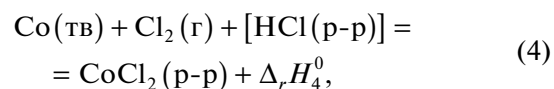
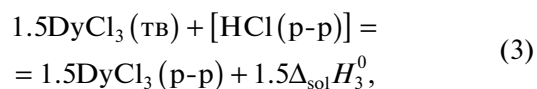
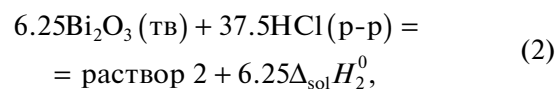
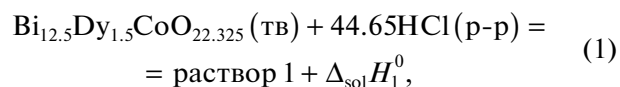
Для получения оксида висмута-кобальта-диспрозия применяли следующие прекурсоры: Bi_2O_3 (99.999%, Институт неорганической химии СО РАН), Co_3O_4 , Dy_2O_3 (>99.9%, Новосибирский завод редких металлов). Перед проведением синтеза оксиды прокаливали при температуре 773 К до постоянного веса с целью удаления адсорбированных веществ.

Соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ было приготовлено следующим образом. Необходимую для синтеза стехиометрическую смесь взвешивали и измельчали в планетарной мельнице в течение 30 ч с несколькими промежуточными перетираниями. После этого смесь прессовали в таблетки и нагревали в печи на воздухе при температуре 1073 К в течение 50 ч.

Рентгенофазовый анализ продукта синтеза выполняли на приборе Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. Поликристаллы растирали в агатовой ступке вместе с гептаном и упаковывали полученную суспензию в углубление стандартной кварцевой кюветы.

Определение энтальпии растворения исследуемого соединения и прекурсоров проводили в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой при температуре 298.15 К. Конструкция калориметра и процедура измерений детально описаны в работах [24, 25]. Для определения энтальпий растворения вещества измельчали, помещали в ампулы из молибденового стекла и запаивали, после чего ампулы помещали в калориметр. Массу образцов определяли с использованием электронных весов ВЛ-224В-С с погрешностью 0.0001 г. Масса навески для измерения составляла ~50 мг. В качестве калибровочного образца использовали хлорид калия (KCl). Растворение хлорида калия было выполнено в дистиллированной воде при 298.15 К для того, чтобы откалибровать калориметр. Полученная нами энтальпия растворения хлорида калия составила 17.41 ± 0.08 кДж/моль. Величина хорошо согласуется с рекомендованными в литературе значениями: 17.42 ± 0.02 кДж/моль [26] и 17.47 ± 0.07 кДж/моль [27].

Для определения стандартной энтальпии образования $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ был построен термохимический цикл. Цикл был построен таким образом, что энтальпия растворения соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ сравнивалась с энтальпиями растворения оксида висмута, хлорида кобальта и хлорида диспрозия. Схема термохимического цикла для определения стандартной энтальпии образования $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ представлена ниже. В качестве растворителя использовали 1 М раствор соляной кислоты.



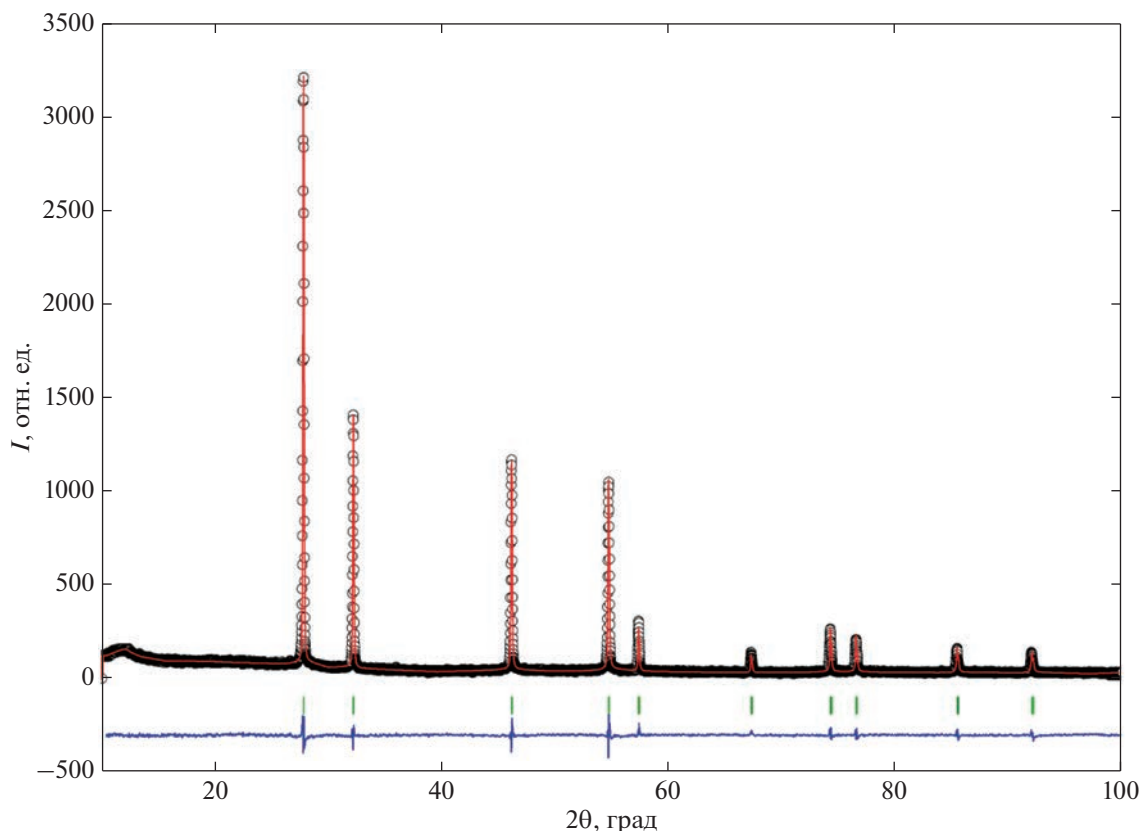
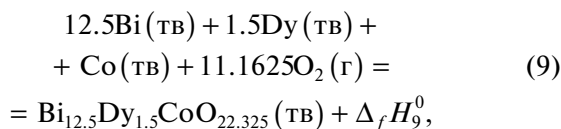


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ (черная — экспериментальная, красная — расчетная, зеленая — разностная).



где $\Delta_f H_9^0$ — стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$.

Согласно закону Гесса, можно записать:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_9^0 = & -\Delta_{\text{sol}} H_1^0 + 6.25\Delta_{\text{sol}} H_2^0 + 1.5\Delta_{\text{sol}} H_3^0 + \Delta_r H_4^0 + \\
 & + 6.25\Delta_r H_5^0 + 1.5\Delta_r H_6^0 - 7.15\Delta_r H_7^0 + 3.575\Delta_r H_8^0.
 \end{aligned}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что изучаемое соединение является индивидуальной фазой и имеет кубическую решетку (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 0.55279(5)$ нм. Дифрактограмма образца представлена на рис. 1. Фотоэмиссионная спектроскопия, выполненная в диапазоне энергии фотонов 775–800 эВ, показала, что соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ включает 35% Co^{2+} и 65% Co^{3+} .

Соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ было проанализировано методами химического анализа и масс-

спектрометрии. Результаты химического анализа показали, что соединение имеет чистоту на уровне 99%.

Содержание примесей исследовали методом количественного атомно-эмиссионного спектрального химического анализа на спектрометре ThermoScientific ICAP-6500. Анализ на примеси металлов Ho, Eu, Yb, La, Tm, Er, Pr, Sm, Te, Ca, Mg, Mn, Pb, Ag показал, что общее содержание примесей не превышает 10^{-4} ат. %. Содержание кислорода было определено методом восстановительного плавления и составило $10.89 \pm 0.04\%$, рассчитано — 10.92%.

Для определения стандартной энтальпии образования было проведено по шесть параллельных опытов для энтальпий растворения оксида висмута и соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ в 1 М соляной кислоте. Энтальпия растворения исследуемого соединения составила: $\Delta_{\text{sol}} H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}) = -1017.0 \pm 7.5$ кДж/моль ($n = 6$). Энтальпия растворения оксида висмута (Bi_2O_3) $\Delta_{\text{sol}} H^0(\text{Bi}_2\text{O}_3) = -115.6 \pm 4.4$ кДж/моль ($n = 6$). Погрешности были рассчитаны для 95%-ного доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

Измеренные нами энтальпии растворения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ и Bi_2O_3 были использованы для

определения стандартной энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ по следующей схеме:

$$\Delta_f H_9^0 = -\Delta_{\text{sol}} H_1^0 + 6.25\Delta_{\text{sol}} H_2^0 + 1.5\Delta_{\text{sol}} H_3^0 + \Delta_r H_4^0 + 6.25\Delta_r H_5^0 + 1.5\Delta_r H_6^0 - 7.15\Delta_r H_7^0 + 3.575\Delta_r H_8^0.$$

Для расчета стандартной энтальпии образования помимо измеренных в работе данных необходимы данные по энтальпиям реакций (3)–(8), т.е.

$\Delta_{\text{sol}} H_3^0 - \Delta_r H_8^0$. Стандартные энтальпии образования процессов (3)–(8) были заимствованы из работ [27, 28] и приведены ниже:

$$\Delta_{\text{sol}} H_3^0(\text{DyCl}_3) = -198.8 \pm 0.3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_4^0(\text{CoCl}_2) = -383.7 \pm 2.1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_5^0(\text{Bi}_2\text{O}_3) = -577.8 \pm 4.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_6^0(\text{DyCl}_3) = -995.8 \pm 8.4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_7^0(\text{HCl}) = -164.4 \pm 0.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_8^0(\text{H}_2\text{O}) = -285.85 \pm 0.04 \text{ кДж/моль} [27, 28].$$

Величина стандартной энтальпии образования, рассчитанная с использованием полученных в работе экспериментальных данных, а также литературных данных, составила:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}) = -5338.8 \pm 19.9 \text{ кДж/моль}. \quad (10)$$

Далее была рассчитана энтальпия решетки. Для расчета энтальпии решетки соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ использовали цикл Борна–Габера. Схема для расчета энтальпии решетки приведена ниже:

$$\begin{aligned} &12.5\text{Bi}(\text{тв}) + 1.5\text{Dy}(\text{тв}) + \\ &+ \text{Co}(\text{тв}) + 11.1625\text{O}_2(\text{г}) = \\ &= \text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}(\text{тв}) + \Delta_f H_{11}^0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$12.5\text{Bi}^{3+}(\text{г}) = 12.5\text{Bi}(\text{тв}) + 12.5\Delta_r H_{12}^0, \quad (12)$$

$$1.5\text{Dy}^{3+}(\text{г}) = 1.5\text{Dy}(\text{тв}) + 1.5\Delta_r H_{13}^0, \quad (13)$$

$$0.35\text{Co}^{2+}(\text{г}) = 0.35\text{Co}(\text{тв}) + 0.35\Delta_r H_{14}^0, \quad (14)$$

$$0.65\text{Co}^{3+}(\text{г}) = 0.65\text{Co}(\text{тв}) + 0.65\Delta_r H_{15}^0, \quad (15)$$

$$22.325\text{O}^{2-}(\text{г}) = 11.1625\text{O}_2(\text{г}) + 22.325\Delta_r H_{16}^0. \quad (16)$$

На основании реакций (12)–(16) можно записать следующую реакцию:

$$\begin{aligned} &12.5\text{Bi}^{3+}(\text{г}) + 1.5\text{Dy}^{3+}(\text{г}) + 0.35\text{Co}^{2+}(\text{г}) + \\ &+ 0.65\text{Co}^{3+}(\text{г}) + 22.325\text{O}^{2-}(\text{г}) = \\ &= \text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}(\text{тв}) + \Delta_{\text{lat}} H_{17}^0. \end{aligned} \quad (17)$$

С использованием закона Гесса можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{lat}} H_{17}^0 &= \Delta_f H_{11}^0 + 12.5\Delta_r H_{12}^0 + 1.5\Delta_r H_{13}^0 + \\ &+ 0.35\Delta_r H_{14}^0 + 0.65\Delta_r H_{15}^0 + 22.325\Delta_r H_{16}^0. \end{aligned}$$

Для расчета энтальпии решетки нам потребуются энтальпия образования, определенная в настоящей работе, и энтальпии образования ионов висмута, диспрозия, кобальта и кислорода. Энтальпии образования ионов взяты из справочника [28] и приведены ниже: $\Delta_f H^\circ(\text{Bi}^{3+}) = 4994.0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ(\text{Dy}^{3+}) = 4188.6 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ(\text{Co}^{2+}) = 2749.2 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ(\text{Co}^{3+}) = 5981.4 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}) = 905.8 \text{ кДж/моль}$.

С использованием представленных выше данных была рассчитана энтальпия решетки:

$$\Delta_{\text{lat}} H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}) = -99020 \text{ кДж/моль}.$$

Ранее в работе [29] были определены стандартные энтальпии образования кобальтитов висмута, замещенных неодимом и гольмием: $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ и $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$. На основе измеренных стандартных энтальпий образования были рассчитаны энтальпии решеток этих соединений: $\Delta_{\text{lat}} H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}) = -98650 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{lat}} H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}) = -99100 \text{ кДж/моль}$. Видно, что энтальпия решетки увеличивается по абсолютной величине от неодима к гольмию. Это коррелирует с уменьшением радиуса РЗЭ от неодима к гольмию: $r(\text{Nd}^{3+}) = 0.1109 \text{ нм}$; $r(\text{Dy}^{3+}) = 0.1027 \text{ нм}$; $r(\text{Ho}^{3+}) = 0.1015 \text{ нм}$. Величины радиусов редкоземельных элементов взяты из работы [30]. На рис. 2 представлена зависимость энтальпии решетки соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{RE}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ от радиуса РЗЭ.

Для объяснения увеличения энтальпии решетки с уменьшением радиуса редкоземельного элемента обратимся к анализу формулы Капустинского:

$$U = 1070.9 \frac{mZ_a Z_k}{r_a + r_k},$$

где U – энергия решетки; m – количество ионов; Z_a – заряд аниона; Z_k – заряд катиона; r_a – радиус аниона; r_k – радиус катиона. Мы использовали систему ионных радиусов, взятых из работы Шеннона [30].

Как можно видеть, энергия решетки обратно пропорциональна радиусу катиона, поэтому при уменьшении радиуса катиона энергия решетки увеличивается.

Ранее в работе [22] нами была выведена модифицированная формула Капустинского. Показано, что для малых замещений энергия решетки является линейной функцией от радиуса редкоземельного элемента. Этим объясняется линейная зависимость энтальпии решетки от радиуса РЗЭ, представленная на рис. 2.

Таким образом, в настоящей работе методом твердофазных реакций был синтезирован оксид вис-

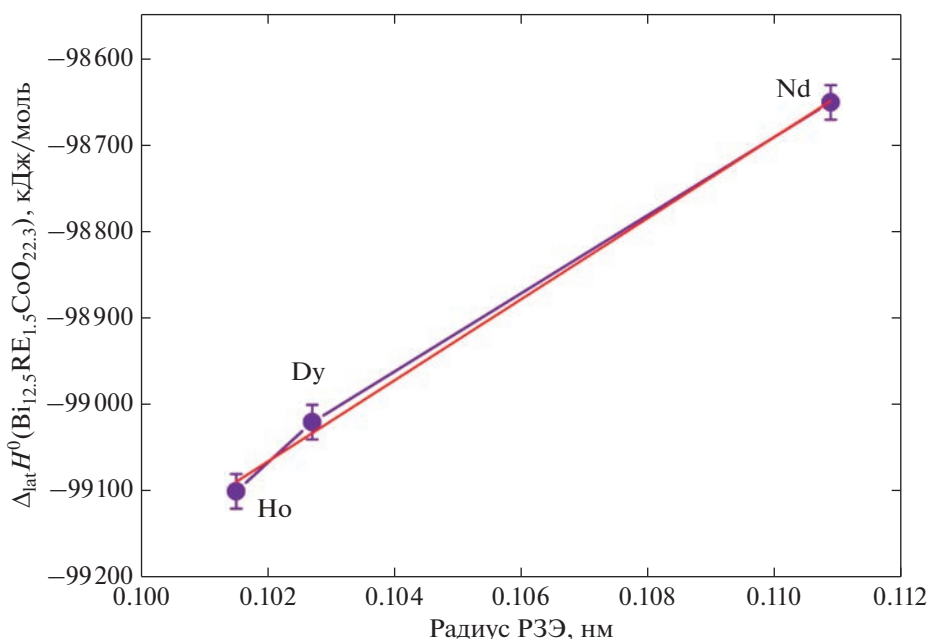


Рис. 2. Зависимость энтальпии решетки для соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{RE}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ от радиуса редкоземельного элемента.

мута-кобальта-диспрозия состава $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$. Соединение имеет кубическую структуру, пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Методом калориметрии растворения определена энтальпия растворения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ в 1 М соляной кислоте и рассчитана стандартная энтальпия образования. С использованием цикла Борна–Габера вычислена энтальпия решетки. Показано, что энтальпия решетки увеличивается по абсолютной величине с уменьшением радиуса редкоземельного элемента в ряду неодим–диспрозий–гольмий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показано в литературе, в ряде оксидных соединений кобальт имеет тетрагональное окружение. δ -Форма оксида висмута обладает самой высокой ионной проводимостью среди оксидных соединений. Для стабилизации δ -формы оксида висмута в настоящей работе методом твердофазных реакций синтезировано соединение состава $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$. Рентгенофазовый анализ показал, что полученное соединение обладает кубической структурой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Для определения термодинамических характеристик использовали метод калориметрии растворения в 1 М соляной кислоте. На основе экспериментальных данных по энтальпиям растворения оксида висмута и соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ определены стандартная энтальпия образования и энтальпия решетки вышеуказанного соединения. Сопоставление полученной энтальпии решетки с энтальпиями решетки для соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ и

$\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.325}$ показало, что энтальпия решетки увеличивается по абсолютной величине с уменьшением радиуса РЗЭ в ряду неодим–диспрозий–гольмий. Полученную закономерность можно объяснить на основе формулы Капустинского для энергии решетки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-19-00095-П). Мацкевич Н.И., Семерикова А.Н., Гельфонд Н.В., Мацкевич М.Ю., Анурфиева О.И., Федоров А.А. благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5) за использование калориметра.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crumpton T.E., Mosselmans J.F.W., Creaves C. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 164. <https://doi.org/10.1039/b412108m>
2. Yue Ya., Dziegielewska A., Zhang M. et al. // Chem. Mater. 2023. V. 35. P. 189. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03001>
3. Gagarin P.G., Guskov A.V., Gavrichev K.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2183. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602070>
4. Lomanova N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 741. <https://doi.org/10.1134/S0036023622060146>

5. Pandey P., Dixit P., Chauhan V. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 952. P. 169911.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169911>
6. Kaimieva O.S., Sabirova I.E., Buyanova E.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1348.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622090054>
7. Jankovsky O., Sedmidubsky D., Leitner J. et al. // Thermochim. Acta. 2014. V. 582. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.02.022>
8. Dmitriev A.V., Vladimirova E.V., Kellerman D.G. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. P. 586.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.387>
9. Elovikov D.P., Tomkovich M.V., Levin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 850.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060067>
10. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1228.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080265>
11. Milewska K., Maciejewski M., Lapinski M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2023. V. 605. P. 122169.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122169>
12. Balci M., Saatci B., Turk H. et al. // Mater. Today Comm. 2022. V. 33. P. 104542.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104542>
13. Crumpton T.E., Greaves C. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2433.
<https://doi.org/10.1039/b405770h>
14. Lv P., Huang F. // RSC Advances. 2019. V. 9. P. 8650.
<https://doi.org/10.1039/c8ra09565e>
15. Capoen E., Steil C., Boivin J.C. et al. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 483.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.015>
16. Emel'yanova Yu.V., Mikhailovskaya Z.A., Buyanova E.S. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. P. 354.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217030053>
17. Krok F., Abrahams I., Holdynski M. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 975.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.015>
18. Hervoches C.H., Greaves C. // Solid State Ionics. 2014. V. 254. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.032>
19. Matskevich N.I., Wolf Th., Pischur D. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 124. P. 1745.
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5316-y>
20. Kekade S.S., Gaikwad P.V., Raut S.A. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 5853.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00564>
21. Pun R., Feteira A.M., Sinclair D.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386.
<https://doi.org/10.1021/ja065961d>
22. Matskevich N.I., Wolf Th., Greaves C. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 91. P. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.07.036>
23. Minenkov Yu.F., Matskevich N.I., Stenin Yu.G. et al. // Thermochim. Acta. 1996. V. 278. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02801-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02801-3)
24. Matskevich N.I., McCallum R.W. // Thermochim. Acta. 1999. V. 342. P. 41.
[https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00314-7](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00314-7)
25. Matskevich N.I., Krabbes G., Berastegui P. // Thermochim. Acta. 2003. V. 397. P. 97.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00330-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00330-1)
26. Kilday M.V. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1980. V. 85. P. 467.
27. Gunther C., Pfestorf R., Rother M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 1988. V. 33. P. 359.
28. Термические константы веществ (Thermal Constants of Substances) / Ed. Glushko V.P. M.: VINITI, 1965–1982. V. 1–10.
29. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Samoshkin D.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1825.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600988>
30. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3+549.76

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТРЕУГОЛЬНИКЕ
 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ
СИСТЕМЫ $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$

© 2023 г. И. К. Гаркушин^а, А. А. Матвеев^а, М. А. Сухаренко^{а, *}

^аСамарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: sukhareno_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование стабильного секущего треугольника $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$. На основании проведенного обзора литературы по элементам ограничения системы установлено, что в исследуемом стабильном треугольнике возможны два варианта прогноза числа и состава кристаллизующихся фаз: в случае устойчивости твердых растворов образуются две твердые фазы, в случае распада – три твердые фазы. Экспериментальное исследование системы $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ проведено методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Выявлены температура плавления и состав смеси, отвечающей точке d , которая лежит на монотонной кривой e_1e_2 , соединяющей двойные эвтектики. Рентгенофазовый анализ образца сплава состава точки d , показал наличие двух твердых фаз – NaF и непрерывный ряд твердых растворов (НРТР) $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Установлено отсутствие в исследуемой системе точек невариантных равновесий. Непрерывный ряд твердых растворов на основе соединений $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 является устойчивым. Проекция фазового комплекса системы на треугольник составов представлена двумя полями кристаллизации исходных веществ: фторида натрия, поле которого является доминирующим, и НРТР $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, фазовые равновесия, непрерывный ряд твердых растворов

DOI: 10.31857/S0044457X23700253, EDN: ZKERDX

ВВЕДЕНИЕ

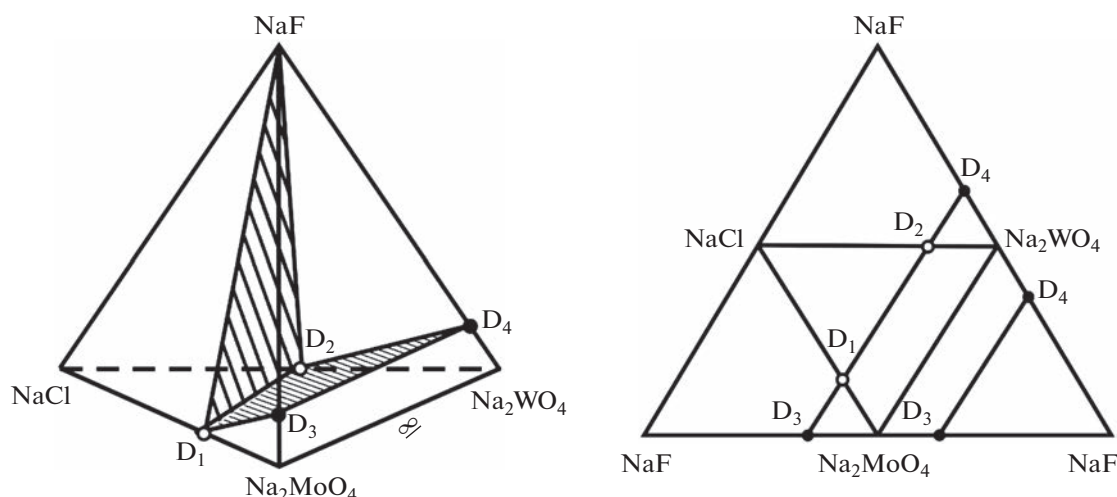
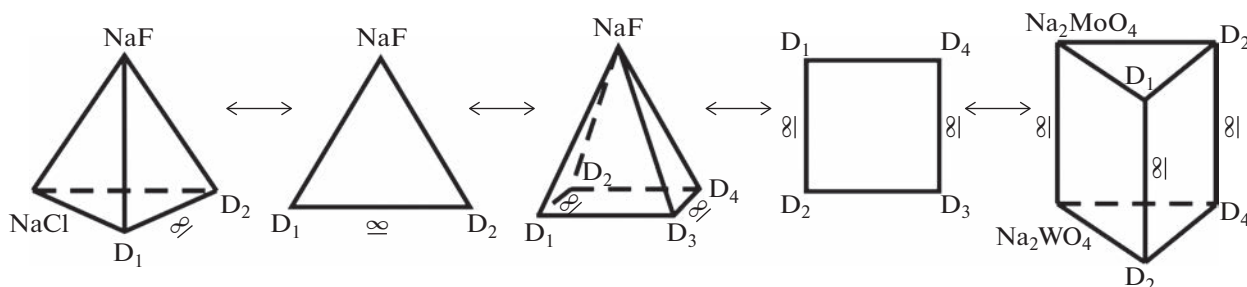
Расплавляемые композиции на основе галогенидов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они используются для получения оксидных бронз, применяются для получения гальванических покрытий и синтеза молибдатов и вольфраматов d -элементов. Например, в работах [1, 2] показана возможность химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз свинца и щелочных металлов в ионных расплавах многокомпонентных систем. В работе [3] предложен способ получения оксидных вольфрамовых бронз с помощью электроосаждения из поливольфрадных расплавов на никелевой подложке. В работе [4] показана возможность получения тонких вольфрамовых гальванических покрытий из расплавов вольфраматов щелочных металлов. Разработка рационального способа получения молибдата кобальта в высокодисперсном

состоянии при относительно низкой температуре показана в работе [5].

Прогресс в области получения и исследования новых материалов невозможен без детального изучения фазовых диаграмм многокомпонентных систем [6–15]. Исследование фазовых равновесий в солевых, оксидных, органических системах сегодня является актуальной задачей [16–21]. Тем не менее многие фазовые диаграммы остаются недостаточно изученными.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ проводили геометрическим методом. Остов и развертка составов исследуемой системы приведены на рис. 1. На двойных сторонах $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ имеются соединения конгруэнтного типа плавления – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ (D_1) и Na_3ClWO_4 (D_2) соответственно. На сторонах $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{MoO}_4$ и


 Рис. 1. Остов и развертка составов четырехкомпонентной системы $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

 Рис. 2. Древо фаз четырехкомпонентной системы $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

$\text{NaF-Na}_2\text{WO}_4$ существуют соединения инконгруэнтного типа плавления — Na_3FMoO_4 (D_3) и Na_3FWO_4 (D_4) соответственно. Все четыре соединения участвуют в разбиении системы на симплексы. Древо фаз представлено на рис. 2. Оно имеет линейное строение и состоит из стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaCl-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$, пентатопы $\text{NaF-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4\text{-Na}_3\text{FMoO}_4\text{-Na}_3\text{FWO}_4$ и гексатопы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4\text{-Na}_3\text{FMoO}_4\text{-Na}_3\text{FWO}_4$, разделенных секущими треугольником $\text{NaF-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ и квадратом $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4\text{-Na}_3\text{FMoO}_4\text{-Na}_3\text{FWO}_4$.

Объектом исследования в настоящей работе является стабильный секущий треугольник $\text{NaF-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ четырехкомпонентной системы $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$. Треугольник $\text{NaF-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ образован тремя индивидуальными веществами, два из которых являются соединениями конгруэнтного типа плавления. Данные соединения были синтезированы из хлорида и молибдата натрия, а также хлорида и вольфрамата натрия. Термические и термо-

динамические свойства индивидуальных веществ приведены в табл. 1 [22]. Элементами ограничения стабильного треугольника $\text{NaF-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ являются три двухкомпонентные системы: $\text{NaF-Na}_3\text{ClMoO}_4$, $\text{NaF-Na}_3\text{ClWO}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ [23, 24]. Из них первые две относятся к эвтектическим, а в системе $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ на основе соединений $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 . Таким образом, в тройной системе возможны два варианта прогноза числа и состава кристаллизующихся фаз:

1) В случае устойчивости НРТР в трехкомпонентной системе будут кристаллизоваться две твердые фазы: $\text{NaF} + \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

2) В случае распада НРТР в системе будут три кристаллизующиеся фазы: NaF , ограниченный ряд твердых растворов (ОТР) на основе соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и ОТР на основе Na_3ClWO_4 .

Приведем данные, имеющиеся в литературе, по элементам ограничения стабильного треугольника $\text{NaF-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ [23, 24].

Таблица 1. Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ

Вещество	M , г/моль	$T_{\text{пл}}$, °C	Полиморфный переход, °C	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	Ссылка
NaF	41.9882	996	—	$572,831 \pm 1.255$	542.572	[22]
NaCl	58.4428	801	—	384.384 ± 0.251	384.384 ± 2.259	[22]
Na ₂ MoO ₄	205.9172	688	635	1469.002 ± 0.418	1355.147	[22]
Na ₂ WO ₄	293.8272	696	589	1547.661	1433.099	[22]

Квазидвойная система NaF–Na₃ClMoO₄. В системе образуется двойная эвтетика с температурой плавления 598°C и составом 17.5 экв. % NaF + 82.5 экв. % Na₃ClMoO₄. Твердые фазы – NaF, Na₃ClMoO₄.

Квазидвойная система NaF–Na₃ClWO₄. В системе происходит образование эвтектики с температурой плавления 637°C и составом 79 экв. % NaF + 21 экв. % Na₃ClWO₄. Твердые фазы – NaF, Na₃ClWO₄ [23].

Двойная система Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄. Точки неинвариантных равновесий отсутствуют, образуется НРТР на основе соединений Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование фазовых равновесий в стабильном треугольнике NaF–Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄ и элементах его ограничения проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на установке с верхним подводом термопар [25]. Установка включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротигли (изделия № 108-2, 108-3 по ГОСТ 13498-68) с исследуемым составом и с индифферентным веществом – свежeproкаленным Al₂O₃ (ч. д. а.). Холодные спаи термостатировали при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. Фиксировали температурную и дифференциальную кривые. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления и полиморфных превращений безводных неорганических солей [22]. Исследования проведены до 750°C.

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 град/мин. Точность измерения температур составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$, при точности взвешивания составов ± 0.0001 г на аналитических весах. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры – в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с помощью метода Дебая–Шерера (метод порошка) [26] на дифрактометре Arl X'tra. Прибор скон-

струирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм осуществляли при CuK α -излучении с никелевым β -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки –1 град/мин, угловые отметки через $\theta = 1^\circ$. Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на 10–20°C ниже температур конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаляли на льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I/I_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. Съемку рентгенограмм проводили в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

Реактивы, использованные в работе, имели следующие квалификации: NaF “х. ч.” (99.9%), NaCl “х. ч.” (99.9%), Na₂MoO₄ “ч. д. а.” (99.5 мас. %), Na₂WO₄ “ч. д. а.” (99.5%). Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения $\pm 2.5^\circ\text{C}$) равны: NaF – 996°C, NaCl – 803°C, Na₂MoO₄ – 687°C, Na₂WO₄ – 695°C, т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительно. Поэтому были приняты данные, приведенные в [22]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

Квазидвойная система NaF–Na₃ClWO₄ экспериментально изучена методом ДТА для проверки данных, имеющихся в литературе [23]. T - x -диаграмма системы представлена на рис. 3. В ходе исследования выявлено несоответствие экспериментальных данных с данными литературы. Согласно [23], температура плавления эвтектики составляет 598°C, состав – 17.5 экв. % NaF + 82.5 экв. % Na₃ClMoO₄. Выявленные в результате экспериментального исследования характеристики системы: температура плавления двойной эвтектики e_4 : 632°C, состав 16 экв. % NaF, 84 экв. % Na₃ClWO₄.

Стабильный треугольник NaF–Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄ включает следующие системы ограни-

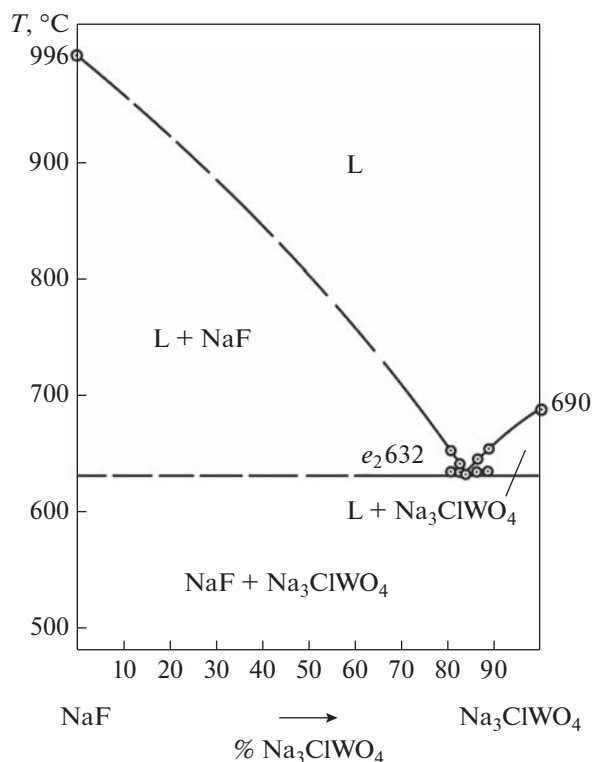


Рис. 3. T - x -диаграмма двухкомпонентной системы NaF – Na_3ClWO_4 .

ния: две эвтектические системы NaF – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и NaF – Na_3ClWO_4 с температурами плавления двойных эвтектик e_1 598°C, e_2 632°C соответственно; третья система $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 является системой с образованием НРТР без экстремумов. Проекция фазового комплекса трехкомпонентной системы на треугольник составов приведена на рис. 4. Для экспериментального исследования тройной системы в поле кристаллизации NaF был выбран политермический разрез АВ [А (20 экв. % NaF , 80 экв. % $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$), В (20 экв. % NaF , 80 экв. % Na_3ClWO_4)] в соответствии с правилами проекционно-термографического метода [27]. T - x -диаграмма разреза АВ приведена на рис. 5. Из диаграммы видно, что эффекты третичной кристаллизации отсутствуют. Исследованием политермического разреза, проведенного из вершины NaF через точку $\bar{d}$ (рис. 6), выявлен состав и температура плавления сплава, отвечающего точке d , лежащей на моновариантной кривой e_1e_2 . Температура плавления 615°C, состав: NaF – 17 экв. %, $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – 38.5 экв. %, Na_3ClWO_4 – 38.5 экв. %. Проведен рентгенофазовый анализ образца состава, соответствующего точке d . Дифрактограмма приведена на рис. 7.

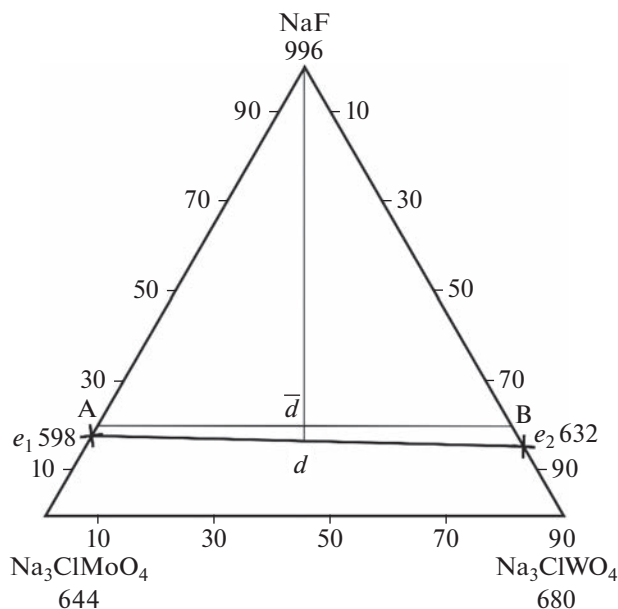


Рис. 4. Проекция ликвидуса на плоскость треугольника составов тройной системы NaF – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрическим методом проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной системы NaF – NaCl – Na_2MoO_4 – Na_2WO_4 и построено линейное древо фаз, которое представлено на рис. 2. Древо фаз состоит из стабильных тетраэдров NaF – NaCl – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 , пентатопы NaF – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 – Na_3FMoO_4 – Na_3FWO_4 и гексатопы Na_2MoO_4 – Na_2WO_4 – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 – Na_3FMoO_4 – Na_3FWO_4 , разделенных стабильным треугольником NaF – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 и квадратом $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 – Na_3FMoO_4 – Na_3FWO_4 .

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование стабильного секущего треугольника NaF – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 . Обзор литературы по элементам ограничения системы показал, что две системы ограничения являются эвтектическими, а третья система – с образованием НРТР $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Таким образом, в стабильном треугольнике возможны следующие варианты прогноза числа и состава кристаллизующихся фаз: в случае устойчивости НРТР в треугольнике будут кристаллизоваться две твердые фазы – NaF и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$; в случае распада НРТР в треугольнике будут три кристаллизующиеся фазы: NaF , ОТР на основе соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и ОТР на основе соединения Na_3ClWO_4 .

Экспериментально подтверждено отсутствие четырехфазного равновесия, т.е. в стабильном треугольнике отмечены дивариантные и моно-

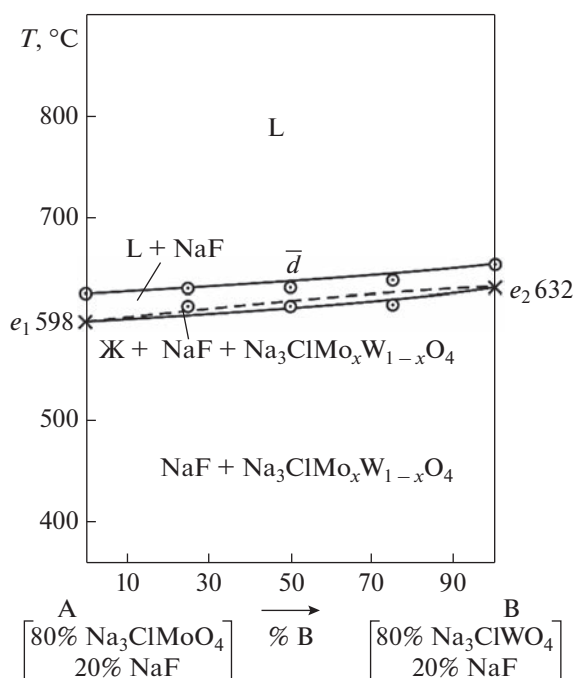


Рис. 5. T - x -диаграмма политермического разреза АВ.

риантное равновесия. T -диаграмма политермического разреза АВ, приведенная на рис. 5, подтверждает отсутствие точек невариантных равновесий. Линия первичной кристаллизации представлена на диаграмме в виде плавной кривой, она соответствует кристаллизации из расплава NaF. Линия вторичной кристаллизации представлена в виде “линзы”, она соответствует совместной кристаллизации NaF и НРТР $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Таким образом, экспериментально подтвержден первый вариант прогноза числа и состава кристаллизующихся фаз.

Исследованием политермического разреза, проведенного из вершины NaF через точку $\bar{d}$, выявлены состав и температура плавления сплава, отвечающего точке d , лежащей на моновариантной кривой e_1e_2 . Температура плавления 615°C, состав: NaF — 17 экв. %, $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ — 38.5 экв. %, Na_3ClWO_4 — 38.5 экв. %.

Таблица 2. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе NaF – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие
Поля	
$e_1e_2\text{NaF}$	$L \rightleftharpoons \text{NaF}$
$e_1e_2\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{Na}_3\text{ClWO}_4$	$L \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
Линии	
e_1e_2	$L \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$

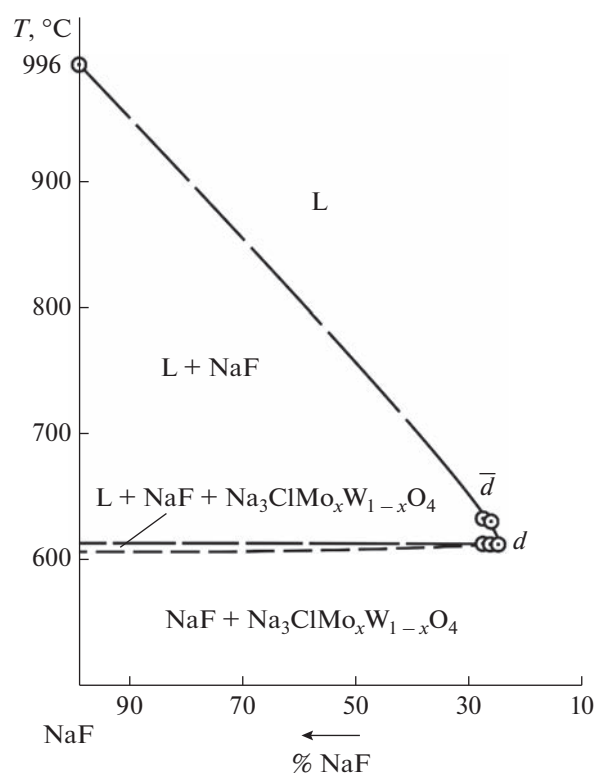


Рис. 6. T - x -диаграмма политермического разреза $\text{NaF} \rightarrow \bar{d} \rightarrow d$.

Рентгенофазовый анализ образца, состава точки d показал наличие в образце двух твердых фаз — фторида натрия и НРТР на основе соединений $\text{Na}_3\text{FMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$ (рис. 7). Экспериментально установлено, что в системе отсутствуют точки невариантных равновесий. НРТР является устойчивым и не распадается.

Проекция ликвидуса стабильного треугольника представлена двумя полями — NaF и НРТР $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Наибольшее поле кристаллизации принадлежит фториду натрия — наиболее тугоплавкому компоненту. В табл. 2 приведены уравнения фазовых реакций для различных элементов фазовой диаграммы стабильного треугольника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование стабильно секущего треугольника NaF – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_3ClWO_4 четырехкомпонентной системы NaF – NaCl – Na_2MoO_4 – Na_2WO_4 методами ДТА и РФА. Установлено отсутствие в системе точек невариантных равновесий и наличие двух кристаллизующихся фаз на линии моновариантных равновесий — фторида натрия и НРТР $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

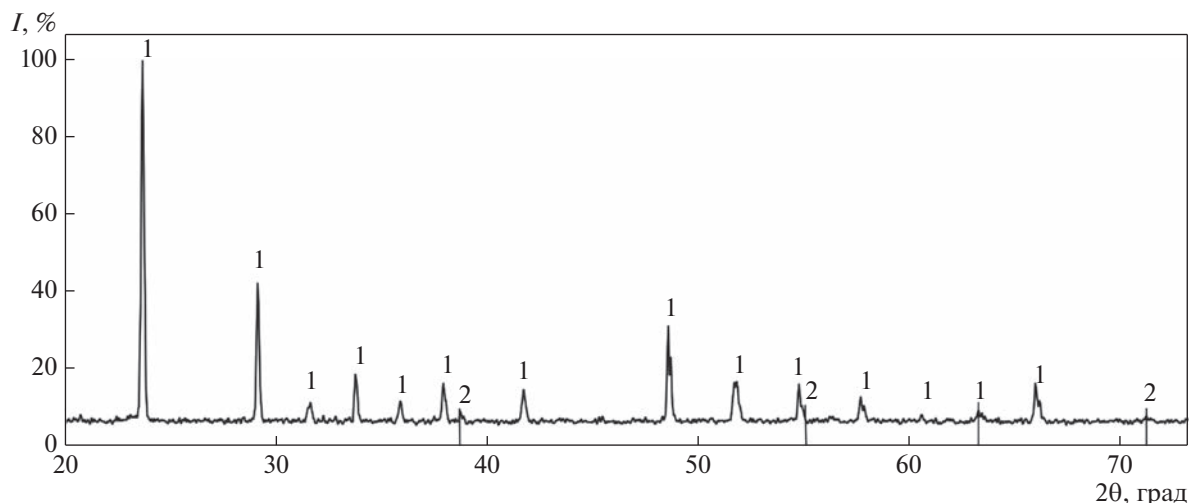


Рис. 7. Дифрактограмма образца состава точки *d*. Фаза 1 – НРTP $\text{Na}_3\text{ClMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$; фаза 2 – NaF.

Выявлены характеристики сплава, отвечающего точке *d*, лежащей на моновариантной кривой, соединяющей двойные эвтектики e_1e_2 : температура плавления – 615°C, состав: NaF – 17 экв. %, $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – 38.5 экв. %, Na_3ClWO_4 – 38.5 экв. %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № FSSE-2023-0003 в рамках государственного задания самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочкаров Ж.А., Бисергаева Р.А. // *Материаловедение*. 2022. № 4. Р. 12. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-6-17-22>
2. Кочкаров Ж.А. // *Материаловедение*. 2022. № 6. Р. 17. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-4-12-18>
3. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V. et al. // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2019. № 8. Р. 803. <https://doi.org/10.1134/S0036029519080093>
4. Qin W., Xi X., Zhang Q., Zhang L. et al. // *Intern R. Electrochem Sc*. 2019. V. 14. № 11. Р. 10420. <https://doi.org/10.20964/2019.11.15>
5. Черкесов З.А. // *Изв. ВУЗов. Сер.: хим. и хим. технология*. 2020. Т. 63. № 9. С. 2019. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206309.6205>
6. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amirasanov I.R. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. Р. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>
7. Aliev I.I., Mamedova N.A., Sadygov F.M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 10. Р. 1585. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100010>
8. Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 7. Р. 1061. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070013>
9. Likhacheva S.S., Egorova E.M., Garkushin I.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 7. Р. 1047. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070141>
10. Soliev L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 2. Р. 212. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020187>
11. Garkushin I.K., Burchakov A.V., Sukharensko M.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 7. Р. 1398. <https://doi.org/10.1134/S003602362009003X>
12. Kertman A.V., Ruseikina A.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. Р. 1756. <https://doi.org/10.1134/S003602362011008X>
13. Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 7. Р. 883. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060073>
14. Kistanova N.S., Mazunin S.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 66. № 2. Р. 250. <https://doi.org/10.1134/S0036023620090077>
15. Sukharensko M.A., Garkushin I.K., Osipov V.T. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. Р. 1527. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100181>
16. Fedorov P.P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. Р. 245. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020078>
17. Elokhov A.M., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. № 9. Р. 1822. <https://doi.org/10.1134/S003602441909005X>
18. Kistanova N.S., Mukminova A.R., Koneva I.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. Р. 1736. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110127>
19. Stankova A.V., Elokhov A.M., Lesnov A.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 12. Р. 1922. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120177>

20. *Elokhov A.M., Kudryashova O.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V.67. № 11. P. 1818.
<https://doi.org/10.1134/s0036023622600903>
21. *Garkushin I.K., Burchakov A.V., Sukhareno M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1398.
<https://doi.org/10.1134/S003602362009003X>
22. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
23. *Гаркушин И.К., Сухаренко М.А., Бурчаков А.В. и др.* Моделирование и исследование фазовых равновесных состояний и химического взаимодействия в системах из молибдатов и вольфраматов s^1 - и s^2 -элементов. М.: Инновационное машиностроение, 2022. 352 с.
24. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 60. № 10. С. 124.
25. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
26. *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
27. *Космынин А.С., Трунин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2006. 183 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.226'63'36:542.61

РАСТВОРИМОСТЬ ДВОЙНОГО СУЛЬФАТА
СКАНДИЯ-ЦЕЗИЯ $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Л. А. Пасечник^a, *, И. С. Медянкина^a, А. П. Тютюнник^a, В. Г. Бамбуров^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 05.08.2023 г.

Сульфоскандат цезия $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}$, $a = b = 5.0971(1)$, $c = 8.6924(5)$ Å, $V = 195.580(2)$ Å³, $Z = 1$) получен кристаллизацией из водных растворов в виде слоистых гексагональных призм размером до 50 мкм и толщиной до 2–5 мкм. Его растворимость в воде равна 0.0104 моль/л при $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Снижение растворимости скандия в виде $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ достигается повышением кислотности до 3.5–5.5 М H_2SO_4 и дополнительным введением Cs_2SO_4 . Экспериментальные данные подтверждены расчетами, основанными на учете изменения ионной силы раствора и влияния одновременного присутствия ионов Cs^+ и HSO_4^- . Результаты будут полезны при изучении поведения близких по свойствам соединений редких металлов и их разделения.

Ключевые слова: двойные сульфаты, скандий, цезий, растворимость, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X23601268, **EDN:** BVUSWO

ВВЕДЕНИЕ

Сернокислые среды — одни из наиболее перспективных в технологии переработки редкометалльного сырья [1]. По сернокислотной технологии в мире перерабатывается большая часть фосфоритовых и апатитовых концентратов, а для бастнезита и монацита реализуется спекание с концентрированной серной кислотой с последующим выщелачиванием редкоземельных элементов (РЗЭ) водой [2]. Далее концентрат РЗЭ (так же как и из экстракционной фосфорной кислоты) селективно выделяется при повышении концентрации H_2SO_4 в присутствии солей натрия [3], что обусловлено их меньшей растворимостью по сравнению с солями калия [4]. Одновременно в осадок в ощутимых количествах могут переходить благодаря изоморфной сокристаллизации даже хорошо растворимые в фосфорно-сернокислых растворах двойные соли не только РЗЭ [1], но и малорастворимые смешанные соли других металлов [5–7]. При переработке скандийсодержащего концентрата для минимизации затрат предложено осаждение сульфата скандия и натрия [8]. Ранее нами было разработано селективное извлечение скандия с высокими коэффициентами разделения от макропримесей алюминия, железа(III), титана, циркония и кальция кристаллизацией двойных сульфатов аммония и скандия при переработке красных шламов глиноземного производства [9].

Благодаря различию в растворимости двойной сульфат $\text{K}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ с выходом более 98% был предложен для селективного отделения скандия от близких по свойствам иттрия и иттербия [10].

Несмотря на то, что наиболее типичными для РЗЭ являются двойные соли состава $\text{MR}_3\text{Э}(\text{SO}_4)_2$, в том числе в виде кристаллогидратов [11], где М — катион аммония или щелочного металла, из растворов сульфатов NH_4^+ , K^+ , Rb^+ или Cs^+ со скандием кристаллизуются только безводные соединения. Из гидратированных соединений для натрия достоверно идентифицирован только пентагидрат $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, для Li^+ — дигидрат $\text{LiSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12].

Обнаружить и решить структуры полиморфных модификаций и определить условия существования аммонийных солей $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ впервые удалось нам в работах [13, 14]. Отсутствие достоверных данных о подобных соединениях является существенным препятствием для идентификации продуктов при переработке многокомпонентного сырья [15]. Скудные сведения о физико-химических свойствах сульфатов скандия, необходимые в препаративной химии и технологии, требуют дальнейших исследований. Кроме того, трудоемкость и продолжительность экспериментов, сложность отображения диаграмм растворимости многокомпонентных систем на

плоскости диктуют необходимость изучения граничных разрезов с фиксированным составом [16, 17]. Зачастую это даже более полезно для разработки конкретных режимов и оценки поведения элементов в технологических процессах [18].

В группе сульфатных комплексов скандия сульфоскандат цезия состава $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ характеризуется наименьшей величиной растворимости в воде [12], поэтому в настоящей работе прослежено влияние концентрации серной кислоты на его растворимость и предложены новые условия кристаллизации, в том числе с целью минимизации растворимости скандия в виде двойной соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реактивы: Cs_2SO_4 марки “х. ч.”, Sc_2O_3 99.999% (ООО “Ланхит”), концентрированную серную кислоту H_2SO_4 “ч. д. а.” (АО “ЭКОС-1”) и спирт этиловый ректификованный 95% (АО “РФК”). Кристаллы двойной соли $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ были получены из сульфатного раствора аналогично синтезу $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ [13]. Растворы сульфатов металлов смешивали в горячем виде, при этом в скандиевый раствор предварительно добавляли концентрированную серную кислоту до 3.5–5.5 моль/л H_2SO_4 , а количество сульфата цезия задавали конечной концентрацией в общем растворе 0.25 моль/л Cs_2SO_4 . После смешивания горячих (~70–75°C) растворов солей в течение первых 10–20 мин из прозрачного раствора выпадал осадок, который выдерживали в растворе для созревания в течение 1 сут. Осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом для удаления избытка сульфатов, сушили на воздухе при температуре 120–125°C и хранили в вакуумном эксикаторе над силикагелем.

Содержание скандия устанавливали трилонометрически с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора, содержание малых количеств скандия в твердых продуктах и растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Elan 9000, Perkin-Elmer), содержание цезия – методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрофотометр AAS 503, Perkin-Elmer). Концентрацию серной кислоты в растворах определяли кислотно-основным титрованием, содержание серы в твердых веществах – гравиметрически осаждением BaSO_4 .

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре STADI-P (STOE), оснащенном линейным позиционно-чувствительным детектором, в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 5^\circ$ – 120° с шагом 0.02° . Морфологию и микроструктуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-6390LA JEOL), снабженного рентгеновским спектрометром (EDS Inca

Energy 250), термические свойства – методом термогравиметрии (SETSYS Evolution, Setaram).

Растворимость в системах исследовали методом изотермического насыщения путем выдержки избытка вещества в соответствующем растворителе в герметичном сосуде при постоянных температуре и перемешивании до тех пор, пока его концентрация не перестанет изменяться, т.е. до установления равновесного состояния [19]. Для этого смеси, содержащие по 0.1 г $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ (предварительно полученного и проанализированного) и 10 мл дистиллированной воды или растворов H_2SO_4 с концентрацией от 0 до 5.796 моль/л, выдерживали в термостате при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение ~120 ч при постоянном перемешивании. По окончании выдержки твердые и жидкие фазы разделяли и определяли их состав. Аналогичное исследование проводили в присутствии в сернокислом растворе 0.2 моль/л Cs_2SO_4 .

Выход скандия $\omega(\text{Sc})$ (%) рассчитывали по формуле:

$$\omega(\text{Sc}), \% = 100\% \times (1 - m(\text{Sc}_{\text{кон}})/m(\text{Sc}_{\text{исх}})), \quad (1)$$

где $m(\text{Sc}_{\text{исх}})$ и $m(\text{Sc}_{\text{кон}})$ – количество скандия (г) в исходном растворе и после осаждения двойной соли соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический анализ (табл. 1) полученной для экспериментов двойной соли показал соответствие определенного состава расчетному для $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$, а рентгенофазовый – отсутствие примесных фаз. Методом термогравиметрии подтверждено отсутствие кристаллизационной воды. По аналогии с $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ [13] рентгенограмма $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 1) индиферентна в тригональной сингонии (пр. гр. $P\bar{3}$) с параметрами $a = b = 5.0971(1)$, $c = 8.6924(5)$ Å, $V = 195.580(2)$ Å³ ($Z = 1$). Пиков примесных фаз не обнаружено. Благодаря большой разнице в ионных радиусах Sc и Cs в соединении реализуется слоистая структура.

На СЭМ-изображении (рис. 2а) показаны частицы $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$, представляющие собой практически правильные гексагональные слоистые призмы и их различные по размеру (5–50 мкм и толщиной до 2–5 мкм) осколки. Все вершины шестиугольной призмы неразрушенных кристаллитов близки к 120° . EDS-спектр (рис. 2б), отображающий наличие линий Sc, Cs, S и O, также подтверждает химический состав.

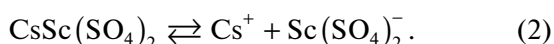
Поскольку ион скандия Sc^{3+} , обладающий малым поляризационным действием, прочнее связывается с сульфат-ионами, чем с молекулами воды, с образованием устойчивого комплексного сульфоскандат-иона [12], подобные двойные сульфаты скандия рассматриваются как комплексные соеди-

Таблица 1. Результаты анализа и растворимость $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ при $25 \pm 1^\circ\text{C}$

Найдено, мас. %			Рассчитано, мас. %			$\omega(\text{Sc}), \%$	$S_{\text{эксп}},$ моль/л	$S_{\text{лит}},$ моль/л*
Cs	Sc	S	Cs	Sc	S			
34.9	12.3	17.45	35.92	12.15	17.33	99.7	0.0104	0.0144

* При 20°C [15].

нения. Более высокие значения молекулярной электропроводности растворов солей $\text{MSc}(\text{SO}_4)_2$ по сравнению с двухионным электролитом MX были объяснены авторами [20] распадом иона $\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-$ на два других иона: ScSO_4^+ и $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$. Однако существенно меньшие значения для $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$, чем для четырехионного электролита типа MX_3 , не позволяют говорить о полном протекании второго процесса. Термодинамические исследования зависимости растворимости РЗЭ от анионного фона растворов показали, что практически для всех металлов преобладающей растворимой формой является $\text{РЗЭ}(\text{SO}_4)_2^-$ в широком диапазоне концентраций иона SO_4^{2-} [21]. Кроме того, экспериментальные данные по растворимости разных по содержанию воды кристаллогидратов и двойных солей с натрием для одного РЗЭ, среди которых практически отсутствуют сведения о соединениях скандия и тем более о двойной соли с цезием, сопоставимы между собой и согласуются с расчетными величинами, основанными на использовании термодинамических данных [22, 23]. Поэтому при расчете растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ можно исходить из допущения, что содержание иона $\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-$ много больше концентрации других форм, а растворение происходит по уравнению:



Таким образом, экспериментальное значение растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ в воде ($S_{\text{эксп}}$, моль/л) можно оценить из уравнения:

$$S_{\text{эксп}} = \sqrt{K_{\text{sp}}} \quad (3)$$

где K_{sp} обозначает константу равновесия при постоянных значениях p и T и представляет собой произведение растворимости, которое практически является произведением активностей ионов a_{Cs^+} и $a_{\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-}$:

$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Cs}^+} a_{\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-} = a_{\text{Cs}^+} a_{\text{Sc}^{3+}} \quad (4)$$

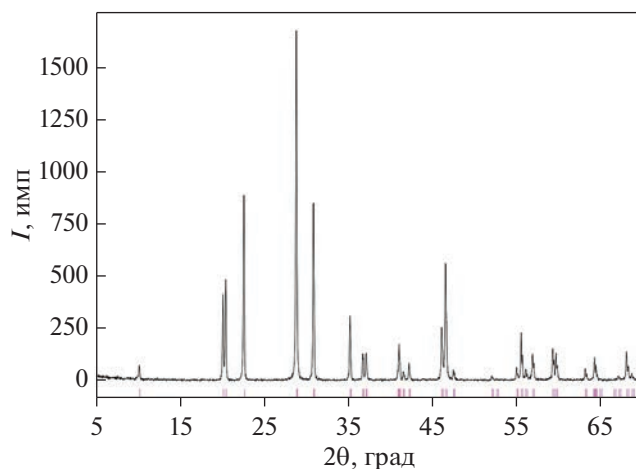
В условиях бесконечного разбавления с учетом равенства коэффициентов активности участвующих в растворении однозарядных ионов $\gamma_{\text{Cs}^+} = \gamma_{\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-} \approx 1$ активности ионов в уравнении (4) равны между собой и экспериментально определя-

емой равновесной концентрации скандия $[\text{Sc}^{3+}]$. Растворимость в этом случае определяется по уравнению:

$$S_{\text{эксп}} = \sqrt{[\text{Sc}^{3+}]^2} = [\text{Sc}^{3+}] \quad (5)$$

Полученное из экспериментальной аналитической концентрации скандия в водном растворе после выдержки до равновесного состояния значение растворимости $S_{\text{эксп}}$ сопоставимо с литературным $S_{\text{лит}}$ (табл. 1). Несколько меньшее значение $S_{\text{эксп}}$ может быть связано с неравновесным состоянием в наших экспериментах либо с появлением некоторого количества кислоты или даже остатка сульфатных солей при определении растворимости авторами [24]. Раствор с концентрацией 0.004 моль/л $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ показывал слабокислую реакцию с величиной pH 3.90 [22].

При расчетной оценке растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ в растворах сильного электролита H_2SO_4 необходимо учитывать изменение ионной силы в зависимости от концентрации кислоты, влияние присутствия ионных форм кислоты (H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-}), взаимодействие ионов малорастворимого вещества с этими и другими ионами, в том числе с образованием более насыщенного комплекса $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ и др. Таким образом, растворимость должна быть оценена с использованием коэффи-

**Рис. 1.** Экспериментальная и штрих-рентгенограммы $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$.

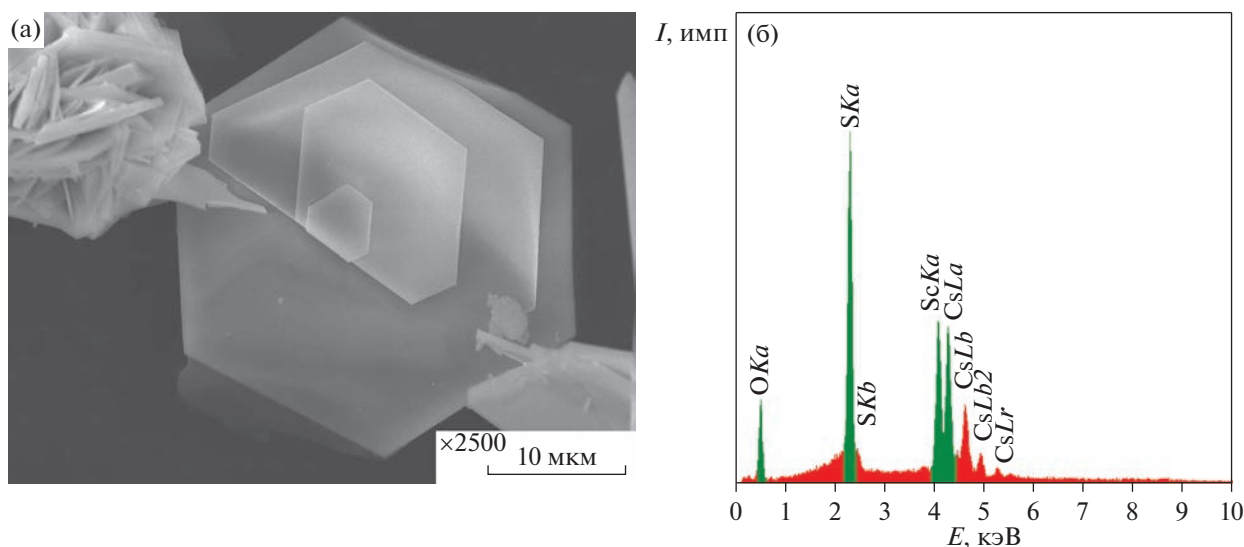


Рис. 2. СЭМ-изображение $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ (а) и EDS-спектр области изображения (б).

циентов активности γ_i , которые задаются эмпирическим выражением расширенного уравнения Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} + b_iI, \quad (6)$$

где A и B — коэффициенты, характеризующие природу растворителя, a_i и b_i — параметры, специфичные для конкретного иона, I — ионная сила раствора [23]. Ряд поправок в уравнение (6) вводят еще дополнительные эмпирические константы, которые учитывают поляризацию растворителя и изменение ионной атмосферы при увеличении концентрации ионов раствора [24]. Несмотря на то, что при высокой ионной силе данное уравнение не дает надежных результатов, все расчеты проводили единообразно, а сами расчеты (отдельные коэффициенты в уравнениях) уточняли и оптимизировали методами последовательных приближений под полученные экспериментальные данные [25, 26].

Таким образом, для оценки растворимости $S_{\text{расч}}$ с изменением состава растворов следует учитывать факторы, оказывающие наибольшее влияние на равновесное состояние ионов малорастворимой соли. В области малых концентраций кислоты растворимость S_1 определяется влиянием ионной силы растворов. С увеличением кислотности растворов превалирующим оказывается вклад S_2 , количественно отражающий содержание ионных форм H_2SO_4 . Соответствующие доли вкладов x_1 и x_2 показывают относительное изменение концентрации кислоты в зависимости от максимального экспериментального значения:

$$S_{\text{расч}} = x_1S_1 + x_2S_2. \quad (7)$$

Использование среднеионного коэффициента активности для 1-1 валентного электролита в соответствии с уравнением (2), а также существование в сильноокислых растворах преимущественно гидросульфат-иона HSO_4^- [23, 27], концентрация которого задается общей концентрацией серной кислоты $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, учитываются в уравнении (8) для вычисления $S_{\text{расч}}$:

$$S_{\text{расч}} = x_1 \sqrt{\frac{\text{ПР}}{\gamma_{\text{Cs}^+}^2}} + x_2 \frac{\text{ПР}}{\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}, \quad (8)$$

где γ_{Cs} — коэффициент активности однозарядных ионов, записанный на примере иона Cs^+ . Добавление соли Cs_2SO_4 к водным растворам, т.е. общего иона с малорастворимым веществом, отражается в первом слагаемом уравнения (9):

$$S_{\text{общ}} = x_1 \frac{\text{ПР}}{\gamma_{\text{Cs}^+}^2 \text{C}_{\text{Cs}^+}} + x_2 \frac{\text{ПР}}{\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}. \quad (9)$$

Экспериментальные данные для растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$, полученные на основе аналитически определенной концентрации скандия в растворах в зависимости от концентрации серной кислоты, а также с добавлением 0.2 М Cs_2SO_4 представлены на рис. 3. Полученные кривые фактически представляют собой изотермы растворимости систем $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2\text{—Cs}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при $25 \pm 1^\circ\text{C}$, в которых в донной фазе присутствует нерастворимый остаток двойной соли $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$.

Как видно из зависимостей, растворимость скандия повышается до концентрации 0.5 моль/л H_2SO_4 для первой системы и до 0.3 моль/л H_2SO_4 для системы с добавкой соли цезия в результате

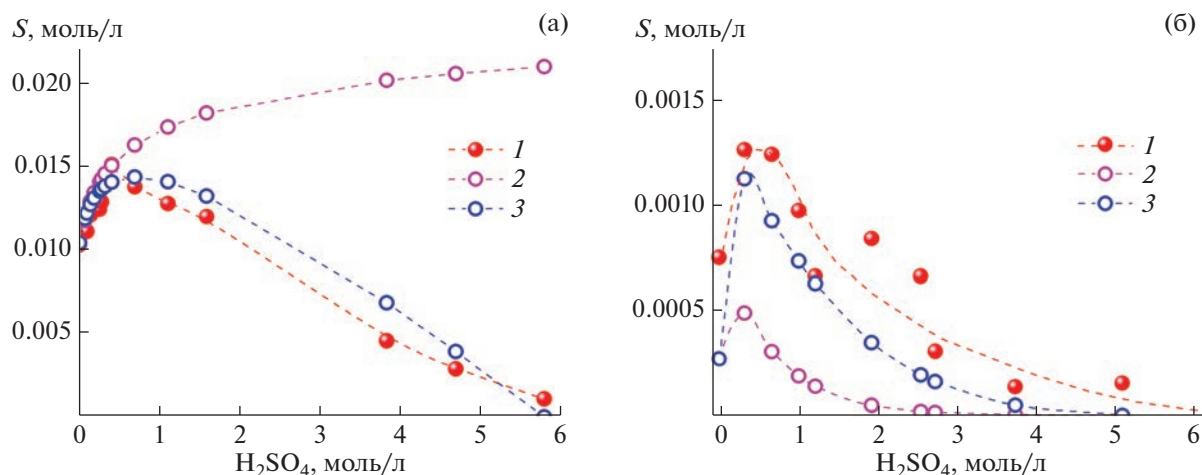


Рис. 3. Зависимость растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ от концентрации H_2SO_4 при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в отсутствие (а) и в присутствии $0.2 \text{ M Cs}_2\text{SO}_4$ (б): 1 — экспериментальные данные, 2 и 3 — результаты расчетов 1 и 2 для соответствующих систем.

роста ионной силы раствора и небольшого снижения коэффициентов активности однозарядных ионов, входящих в состав малорастворимого вещества $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$. Кроме того, повышение растворимости при низких концентрациях кислоты обусловлено, вероятно, образованием более насыщенных анионных комплексов, в частности $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3+}$. При дальнейшем повышении кислотности растворимость $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ снижается и достигает минимальных значений при концентрации $5.5\text{--}6.0 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$ в первом случае. Этот процесс обусловлен и описывается высаливающим действием одноименных ионов HSO_4^- , как и введение дополнительно Cs_2SO_4 во вторую исследуемую систему, где наиболее резкое снижение растворимости скандия достигается уже при $\sim 2.5 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$.

Расчетные данные, учитывающие определяющее влияние только первого слагаемого (расчет 1) и двух слагаемых одновременно (расчет 2) в уравнении (8) приведены на рис. 3а. Полученные расчетные значения и экспериментальные данные растворимости показали хорошую сходимость при низкой концентрации кислоты ($< 0.5 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$); значимое расхождение наблюдается при увеличении ионной силы раствора $I > 1$. Расхождение с повышением кислотности может быть связано с расхождением в расчетах коэффициентов активностей, а также с необходимостью учета комплексообразования и других взаимодействий, в том числе и взаимодействия ионов между собой. В то же время, по-видимому, последующее преобладающее влияние гидросульфат-иона HSO_4^- позволило получить достаточно хорошее согласие с экспериментом в области высоких концентраций H_2SO_4 .

Расчетные данные по зависимости растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ от кислотности в присутствии соли цезия по уравнению (9) (рис. 3б, расчет 1) оказываются несколько ниже экспериментальных, что может быть обусловлено завышенным учетом влияния ионной силы раствора. При эмпирическом двукратном снижении фоновой концентрации ионов цезия в растворах расчетные значения растворимости (рис. 3б, расчет 2) приближаются к экспериментальным. С другой стороны, добавление ионов цезия сдвигает равновесие реакции растворения $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ по уравнению (2) вправо.

В целом используемые условия кристаллизации $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ при одновременном увеличении кислотности и введении сульфата цезия укладываются в общую тенденцию снижения растворимости двойных солей РЗЭ [28]. Однако конкретные параметры полного осаждения или растворения соли конкретного РЗЭ достоверно определяются только экспериментально [29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены и обоснованы условия кристаллизации из сернокислых растворов сульфоскандата цезия $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ с выходом более 99%. Определена растворимость $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ в воде при $25 \pm 1^\circ\text{C}$, которая составила 0.0104 моль/л . Экспериментально показано изменение растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ с ростом концентрации серной кислоты, в том числе в присутствии дополнительного количества сульфата цезия. Экспериментальные результаты подтверждены расчетными данными, основанными на учете изменения ионной силы раствора в системе $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и влияния одновременно присутствия одноименных ионов Cs^+ и HSO_4^- в

системе $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2\text{--Cs}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Растворимость скандия проходит через максимум около 0.5 моль/л H_2SO_4 в первой системе и около 0.3 моль/л H_2SO_4 во второй, обеспечивая условия максимального выхода скандия в разработанных условиях кристаллизации выше 5.5 М H_2SO_4 и 0.2 моль/л Cs_2SO_4 . Полученный результат стимулирует проведение дальнейших работ по изучению кристаллизации двойных солей РЗЭ с целью поиска новых фундаментальных данных, а также условий оптимизации технологических параметров при разделении близких по свойствам металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенофазовый анализ выполнен в Центре коллективного пользования “Рентгеноструктурный анализ” ИХТТ УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локшин Э.П., Тареева О.А. // Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке Хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
2. Sadri F., Nazari A.M., Ghahreman A. // J. Rare Earths. 2017. V. 35. P. 739.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60971-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60971-2)
3. Локшин Э.П., Тареева О.А. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 6. С. 899.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 7. С. 1058.
5. Петьков В.И., Боков А.И., Асабина Е.А., Боровикова Е.Ю. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 11. С. 1803.
6. Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодный Ю.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 382.
7. Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Тюльбенджян Г.С. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 150.
8. Сусс А.Г., Козырев А.Б., Панов А.В. Пат. РФ 2647398. 2018.
9. Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Chufarov A.Yu. et al. // Hydrometallurgy. 2021. V. 202. P. 105597.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105597>
10. Волков В.П., Гушин А.П., Соловьев Б.А. и др. Пат. РФ 2079431. 1997.
11. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шанский В.М. // Соединения редкоземельных элементов: сульфаты, селенаты, теллулаты и хроматы. М.: Наука, 1986. 366 с.
12. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.
13. Pasechnik L.A., Tyutyunnik A.P., Enyashin A.N. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 255. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.037>
14. Pasechnik L.A., Tyutyunnik A.P., Enyashin A.N. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 3772.
<https://doi.org/10.1039/C8CE00593A>
15. Porvali A., Wilson B.P., Lundström M. // Waste Manag. 2018. V. 71. P. 381.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.031>
16. Pasechnik L.A., Sabirzyanov N.A., Yatsenko S.P. // Omsk Scientific Bull. 2003. V. 25. P. 219.
[https://www.omgtu.ru/general_information/media_omgtu/journal_of_oms_k_research_journal/files/arhiv/20-03/4\(25\)%20pdf.pdf](https://www.omgtu.ru/general_information/media_omgtu/journal_of_oms_k_research_journal/files/arhiv/20-03/4(25)%20pdf.pdf)
17. Скиба Г.С., Пономаренко Г.В., Кузнецов В.Я., Рыськина М.П. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 991.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19090204>
18. Balinski A., Atanasova P., Wiche O. et al. // Hydrometallurgy. 2019. V. 186. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105345>
19. Воскобойников Н.Б., Скиба С.Г. Новые методы исследования растворимости в водно-солевых системах. Л.: Наука, 1986. 146 с.
20. Комиссарова Л.Н., Башков Б.И., Шацкий В.М., Комиссарова Л.Н. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 6. С. 1507.
21. Han K.N. // Mining. Metall. Explor. 2019. V. 36. P. 215.
<https://doi.org/10.1007/s42461-018-0029-3>
22. Иванов-Эмин Л.Г., Коротаева В.Г., Ремизов А.И., Ежов Б.Н. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 3. С. 511.
23. Робинсон Р.А., Стокс Р.Г. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. литер., 1963. 646 с.
24. Shvarov Yu.V. // Appl. Geochem. 2015. V. 55. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.021>
25. Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю., Шваров Ю.В. // Геохимия. 2016. № 7. С. 659.
<https://doi.org/10.7868/S0016752516070116>
26. Das G., Lencka M.M., Eslamimanesh A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 131. P. 499.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.020>
27. Han K.N., Kim R. // Minerals. 2021. V. 11. P. 670.
<https://doi.org/10.3390/min11070670>
28. Judge W.D., Ng K.L., Moldoveanu G.A. et al. // Hydrometallurgy. 2023. V. 218. Art. 106054.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106054>
29. Локшин Э.П., Тареева О.А. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 12. С. 1946.
30. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 52. № 12. С. 1946.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПЕРХЛОРАТ НАТРИЯ—
ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ АЛКИЛАМИН—ВОДА
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 58–90°C

© 2023 г. А. М. Елохов*

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

На примере системы вода—оксиэтилированный алкиламин (ethomeen C/15)—перхлорат натрия экспериментально подтверждена схема топологической трансформации систем, содержащих двойные системы вода—оксиэтилированные поверхностно-активные вещества, имеющие нижнюю критическую температуру растворения, и неорганические соли, обладающие всаливающим—высаливающим действием с изменением температуры. Установлено, что в интервале температур 58–82°C в системе существуют две области расслаивания.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, расслаивающиеся системы, всаливание, высаливание, фазовая диаграмма, ethomeen C/15

DOI: 10.31857/S0044457X22601195, **EDN:** RFXZUE

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия широкое распространение в качестве растворителей в жидкостной экстракции получили поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие ряд преимуществ перед органическими растворителями из-за растворимости в воде, низкой токсичности и высокой степени биоразлагаемости [1–5]. Среди неионных ПАВ широко используются оксиэтилированные алкилфенолы — Triton Series [6–8], ОП [9, 10], неонолы [11, 12], Tergitol NP [13, 14], оксиэтилированные спирты — Tergitol [15, 16], синтанолы [17], Brj [18, 19], среди катионных — хлорид алкилбензилдиметиламмония [20, 21], бромид цетилтриметиламмония [22, 23], среди анионных — додецилсульфат натрия [24, 25], алкилбензолсульфокислота [26], сульфенол [27] и другие.

Решение задачи выбора высаливателя и оптимальных параметров процесса экстракции (температуры и концентрации компонентов) в системах на основе ПАВ возможно при помощи методов физико-химического анализа, в частности метода топологической трансформации, позволяющего проследить, как меняются количество и взаиморасположение фазовых областей с изменением каких-либо параметров системы [28]. С целью упрощения процесса оптимизации параметров экстракции в системах на основе ПАВ была

предложена обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль—оксиэтилированное ПАВ—вода с изменением температуры [29], однако часть вариантов и граничных изотерм не была подтверждена экспериментально. В частности, схема топологической трансформации для систем, содержащих двойные системы вода—ПАВ, имеющие нижнюю критическую температуру растворения (НКТР), и неорганические соли, обладающие высаливающим—всаливающим действием, частично подтверждена на примере системы КВг—оксифос Б—вода [30]. Представленные в настоящей работе результаты изучения фазовых равновесий в системе NaClO₄—оксиэтилированный алкиламин—вода в интервале температур 58–90°C позволяют доказать ряд ранее неподтвержденных элементов указанной выше схемы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ethomeen C/15 (оксиэтилированный кокоалкиламин H(CH₂CH₂O)₅—RN—(CH₂CH₂O)₅H, R = C₇H₁₅—C₁₇H₃₅, содержание основного вещества 100%, производитель Azko Nobel), моногидрат перхлората натрия квалификации “х. ч.”, дистиллированную воду.

Границы области расслаивания определяли визуально-политермическим методом [31]. Запаян-

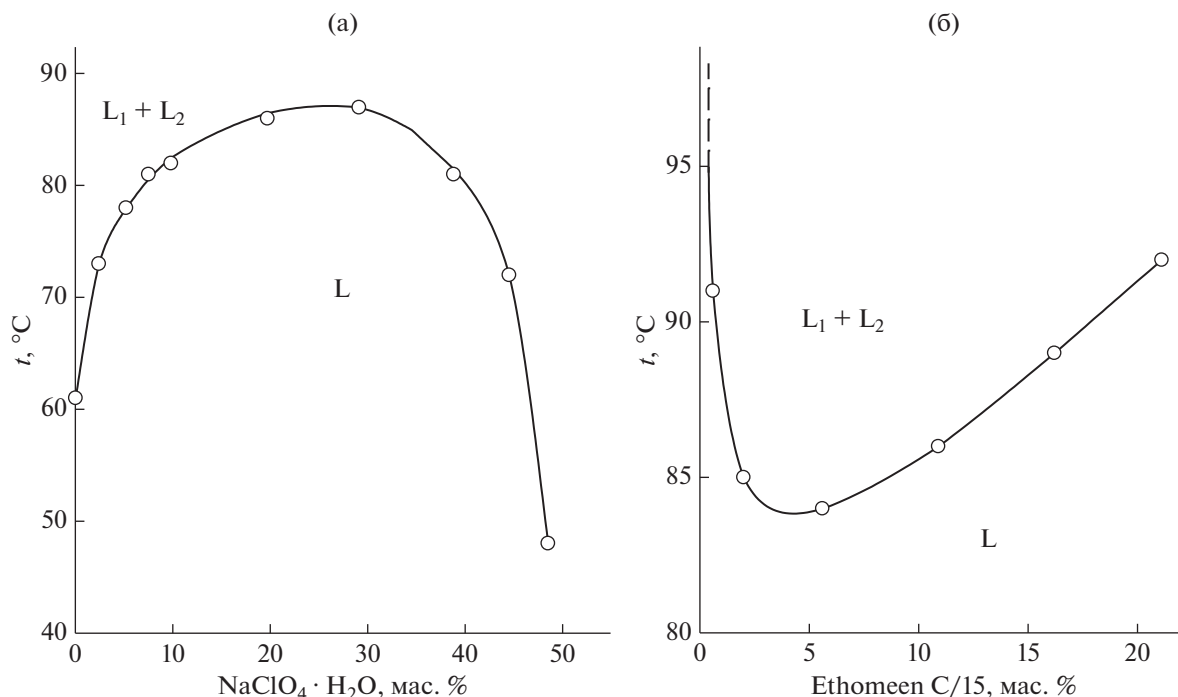


Рис. 1. Политермы сечений 4 (а) и 6 (б) фазовой диаграммы системы NaClO₄—ethomeen C/15—вода.

ные ампулы, содержащие смеси исходных компонентов известного состава, помещали в термостат и нагревали при периодическом перемешивании со скоростью 1 град/5 мин. Вблизи температуры расслоения, которая отвечает появлению устойчивой опалесценции, скорость нагрева снижали. Полученные значения температур расслоения являлись средними из двух-трех измерений. По результатам исследований строили зависимости температуры расслоения от содержания одного компонента или смеси двух компонентов в определенном соотношении. На основании политерм методом графической интерполяции строили изотермические разрезы политермической фазовой диаграммы исследуемой трехкомпонентной системы.

Изотерма растворимости при 58°C получена методом сечений. В качестве физического свойства измеряли показатель преломления жидкой фазы на рефрактометре ИРФ-454Б2М. На основании полученных данных строили зависимости показателя преломления от концентрации одного из компонентов и по изломам на графике определяли составы, отвечающие фазовым переходам при заданной температуре. Методика эксперимента более подробно описана в работе [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

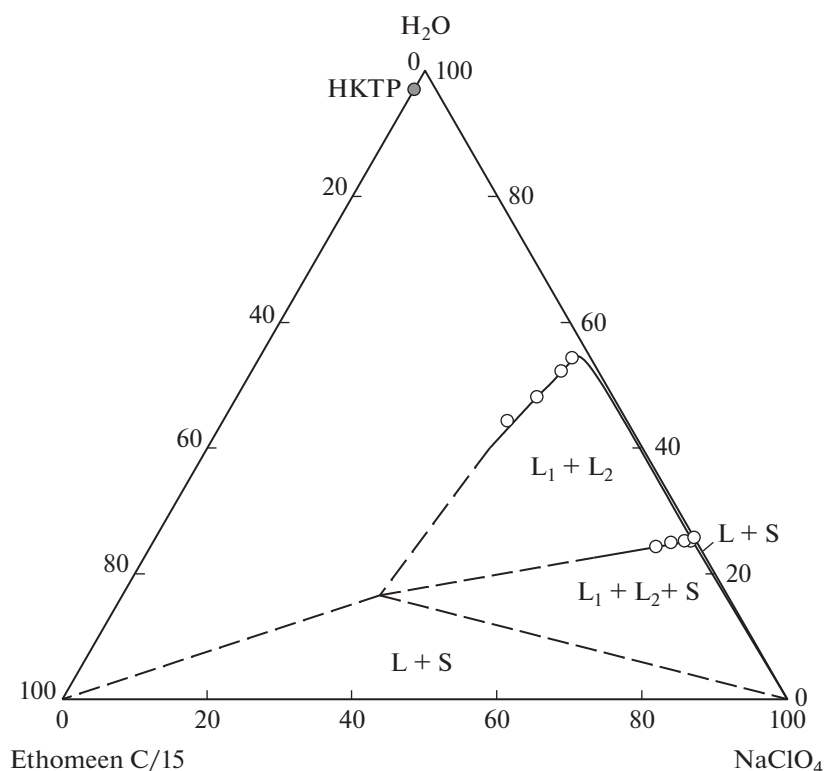
Система перхлорат натрия—вода характеризуется эвтектическим равновесием при -32°C (56.0 мас. % NaClO₄) и двумя перитектическими

равновесиями при -12.7°C (60.0 мас. % NaClO₄, равновесные твердые фазы — дигидрат и моногидрат перхлората натрия) и 50.8°C (73.3 мас. % NaClO₄, равновесные фазы — моногидрат перхлората натрия и безводный перхлорат натрия) [33].

Двойная система ethomeen C/15—вода исследована ранее [34] и характеризуется нижней критической температурой растворения 58°C (7.0 мас. % ethomeen C/15). Область расслаивания существует в широком температурном и концентрационном интервале.

Фазовые равновесия в системе NaClO₄—ethomeen C/15—вода изучены визуально-политермическим методом по восьми сечениям. Пять сечений (1–5) характеризуются переменным содержанием моногидрата перхлората натрия и постоянным соотношением ethomeen C/15 : вода = 1.5 : 98.5, 5.0 : 95.0, 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 30.0 : 70.0 соответственно, три сечения (6–8) — переменным содержанием ethomeen C/15 и постоянным соотношением моногидрат перхлората натрия : вода = 25.0 : 75.0, 30.0 : 70.0, 35.0 : 65.0 соответственно.

Политермы сечений 1–5 аналогичны и представлены на рис. 1а на примере политермы сечения 4, состоящей из одной ветви, разделяющей область ненасыщенных растворов (L) и область расслаивания ($L_1 + L_2$) и начинающейся в точке, которая отвечает температуре расслоения раствора ethomeen C/15. С ростом концентрации всаливающего действия перхлората натрия (отвечающее росту температуры расслоения) сменяется высали-


 Рис. 2. Фазовая диаграмма системы NaClO_4 –ethomeen C/15–вода при 58°C .

вающим (температура расслоения смесей уменьшается с ростом концентрации). В области высоких концентраций перхлората натрия (>50 мас. %) на политерме имеются линии, отвечающие равновесиям с участием твердых фаз. Однако сложность фиксирования фазовых переходов с участием твердых фаз, особенно при температурах $<25^\circ\text{C}$, не позволяет исследовать указанные равновесия, поэтому на рисунке они не отмечены.

На рис. 1б представлена политерма сечения 6, которая состоит из одной ветви, разделяющей область ненасыщенных растворов (L) и область расслаивания ($L_1 + L_2$). Кривая, отвечающая фазовому переходу $L \leftrightarrow L_1 + L_2$, характеризуется минимумом. В области низких концентраций температура помутнения резко возрастает, асимптотически приближаясь к оси ординат. Политермы сечений 7 и 8 являются подобными.

Положение предельной ноды монотектического равновесия при 58°C определено изотермическим методом сечений по четырем сечениям, которые характеризуются переменным содержанием моногидрата перхлората натрия и постоянным соотношением ethomeen C/15 : вода = 5.0 : 95.0, 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0 и 30.0 : 70.0 соответственно.

Полученные экспериментальные данные позволили определить закономерности топологической трансформации фазовой диаграммы систе-

мы NaClO_4 –ethomeen C/15–вода с ростом температуры.

При температуре $<58^\circ\text{C}$ фазовая диаграмма исследованной системы содержит четыре области: расслаивания ($L_1 + L_2$), монотектического равновесия ($L_1 + L_2 + S$), кристаллизации безводного NaClO_4 ($L + S$) и ненасыщенных растворов (L). Из анализа политерм следует, что с ростом температуры размеры области расслаивания увеличиваются.

Температура 58°C соответствует НКТР системы ethomeen C/15–вода и отвечает началу образования второй области расслаивания (рис. 2). Дальнейшее увеличение температуры приводит к развитию НКТР в область расслаивания, в результате чего в интервале температур 58 – 82°C в системе NaClO_4 –ethomeen C/15–вода присутствуют пять областей: две области расслаивания $L_1 + L_2$, монотектического равновесия ($L_1 + L_2 + S$), кристаллизации перхлората натрия ($L + S$) и ненасыщенных растворов (L). С ростом температуры площади обеих областей расслаивания увеличиваются, и они приближаются друг к другу (рис. 3).

В интервале температур 82 – 83°C происходит слияние областей расслаивания с образованием единой области со сложной геометрией бинадальной кривой (рис. 4). Более точно определить температуру слияния областей расслаивания не представ-

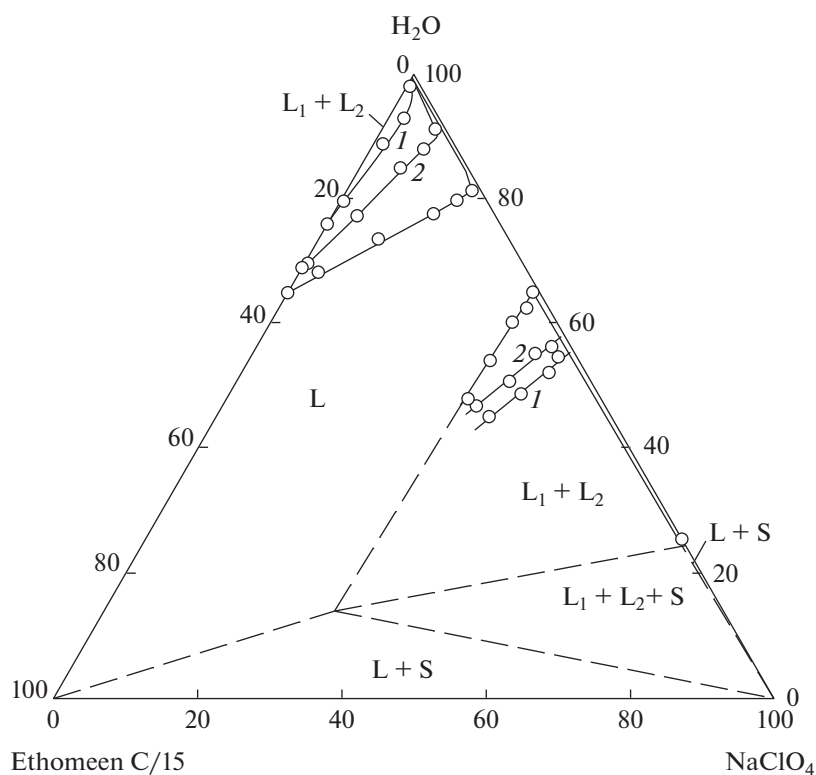


Рис. 3. Проекция границ областей расслаивания при 65 (1) и 75°C (2) на фазовую диаграмму системы NaClO_4 –ethomeen C/15–вода при 82°C.

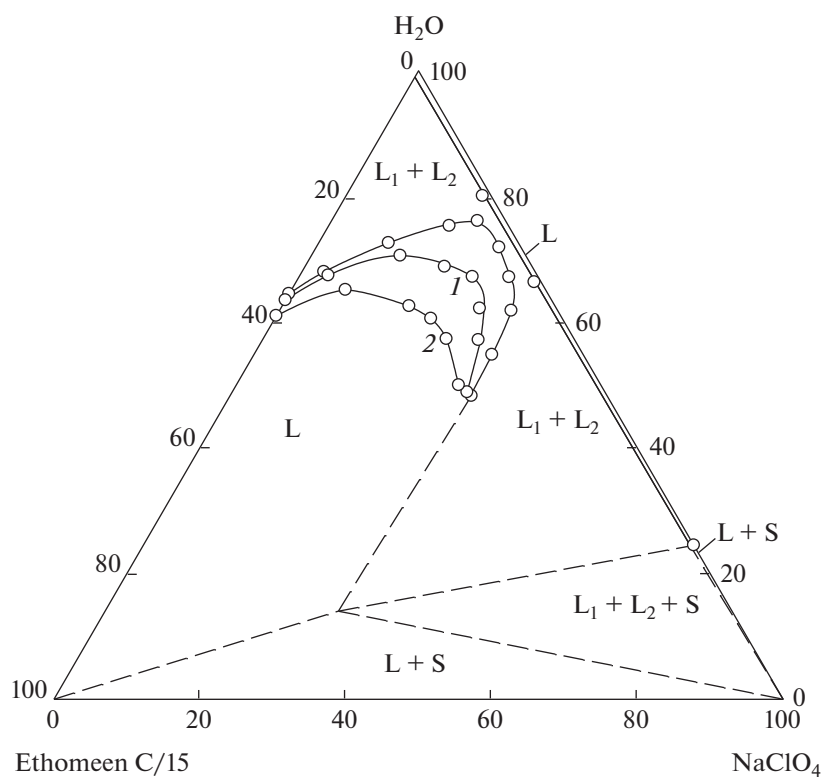


Рис. 4. Проекция границ областей расслаивания при 85 (1) и 90°C (2) на фазовую диаграмму системы NaClO_4 –ethomeen C/15–вода при 83°C.

ляется возможным вследствие наличия пересыщений, затрудняющих фиксацию фазовых переходов в мицеллярных растворах с точностью менее $\pm 1^\circ\text{C}$.

Дальнейший рост температуры приводит к расширению образовавшейся области расслаивания, при этом количество фазовых областей не изменяется (рис. 4). Фазовая диаграмма системы содержит четыре области: расслаивания ($L_1 + L_2$), монотектического равновесия ($L_1 + L_2 + S$), кристаллизации перхлората натрия ($L + S$) и ненасыщенных растворов (L).

Теоретически возможна дальнейшая трансформация в тройную жидкостную систему по схеме, аналогичной описанной в работе [35], однако известно, что перхлорат натрия не плавится, а разлагается, поэтому при повышении температуры выше 100°C возможно разложение перхлората натрия до хлората натрия и, как следствие, изменение компонентности системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили на примере системы NaClO_4 —ethomeen C/15—вода экспериментально подтвердить вариант 5 обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль—оксиэтилированное ПАВ—вода для случая, когда двойная система ПАВ—вода характеризуется НКТР, а соль обладает высаливающим—всаливающим действием [27]. При температуре $< 58^\circ\text{C}$ в системе NaClO_4 —ethomeen C/15—вода существует одна область расслаивания, образование которой обусловлено высаливающим действием перхлората аммония на водные растворы ethomeen C/15. Существование второй области расслаивания в интервале температур 58 — 82°C связано с всаливающим действием перхлората натрия в отношении двойной расслаивающейся подсистемы ethomeen C/15—вода. Объединение областей расслаивания при температуре $> 82^\circ\text{C}$ приводит к нивелированию всаливающего—высаливающего действия перхлората натрия в отношении ethomeen C/15.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mortada W.I. // Microchem. J. 2020. V. 157. P. 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
2. Arya S.S., Kaimal A.M., Chib M. et al. // J. Food Sci. Technol. 2019. V. 56. P. 524. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3546-7>
3. Mandal S., Lahiri S. // Microchem. J. 2022. V. 175. P. 107150. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107150>
4. Hagarová I. // J. Food Eng. Technol. 2021. V. 10. P. 1. <https://doi.org/10.32732/jfet.2021.10.1.1>
5. Gavazov K.B., Hagarová I., Halko R. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 281. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.071>
6. Benabdallah N., Hadj Youcef M., Reffas H. et al. // Sep. Sci. Technol. 2021. V. 56. P. 2407. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1826524>
7. Snigur D., Chebotarev A., Bulat K. et al. // Anal. Biochem. 2020. V. 597. P. 113671. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671>
8. Lopez-Mayan J.J., Cerneira-Temperan B., Pena-Vazquez E. et al. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2018. V. 98. P. 1434.
9. Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А., Решетов П.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 3. С. 15. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-3-15-22>
10. Чернова Р.К., Шестопалова Н.Б., Козлова Л.М. // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12. № 3. С. 32.
11. Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А. и др. // Известия АН. Сер. химическая. 2018. № 9. С. 1608.
12. Архипов В.П., Архипов Р.В., Идиятуллин З.Ш. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2017. Т. 20. № 19. С. 21.
13. Pinheiro N., Assuncao P., Rodríguez A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 223. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.083>
14. Sürme Y., Bişgin A.T., Uçan M. et al. // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. P. 140. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020120>
15. Yıldız D., Demir M. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 5. P. 437. <https://doi.org/10.1134/S1061934819050022>
16. Reffas H., Hadj Youcef M., Benabdallah T. // J. Chem. Eng. Data. 2022. V. 67. № 3. P. 695. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00824>
17. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 286.
18. Güray T., Menevşe B., Yavuz A.A. // Spectrochim. Acta, Part A. 2020. V. 243. P. 118800. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118800>
19. Güray T. // J. Turk. Chem. Soc., Sect. A. 2018. V. 5. № 2. P. 479. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.349382>
20. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 1. С. 61.
21. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 290.
22. Akl M.A., Al-Rabasi A., Molouk A.F. // Egypt. J. Chem. 2021. V. 64. № 1. P. 313.
23. Blanchet-Chouinard G., Larivière D. // Talanta. 2018. V. 179. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.015>
24. Biata N.R., Mashile G.P., Ramontja J. et al. // J. Food Compos. Anal. 2019. V. 76. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.11.004>

25. *Yang X.P., Jia Z.H., Yang X.C. et al.* // Appl. Ecol. Environ. Res. 2017. V. 15. P. 537.
https://doi.org/10.15666/aer/1503_537548
26. *Заболотных С.А., Гилева К.О., Леснов А.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 516.
27. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1458.
28. *Валяшко В.М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
29. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1622.
30. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 586.
31. *Кудряшова О.С., Елохов А.М.* // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2019. Т. 9. № 4. С. 320.
<https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-4-320-330>
32. *Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости. Т. 1. Кн. 1–2. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
33. *Елохов А.М., Белова Д.С., Денисова С.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1011. *Elokhov A.M., Belova D.S., Denisova S.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1350.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420070122>
34. *Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К.* // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10. № 2. С. 7.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.3

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$

© 2023 г. О. О. Рахмонов^a, А. А. Сидиков^{a, *}, Ж. С. Шукуров^a, А. С. Тогашаров^a

^aИнститут общей и неорганической химии АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77а, Ташкент, 100170 Узбекистан

*e-mail: sidikov.abdulaziz@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 11.08.2023 г.

Система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ изучена с использованием бинарных систем и семи внутренних разрезов, а также построена политермическая диаграмма растворимости в интервале температур от -42.5 до 87.5°C . На диаграмме выделены области кристаллизации льда, шестиводного, четырехводного и двухводного хлората кальция и хлорида аммония. В изученной системе существуют три третичные точки. Система относится к сложному эвтоническому типу, ее компоненты сохраняют свою индивидуальность и показывают хорошую растворимость в воде. В разрезе $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}]-[\text{NH}_4\text{Cl}]$ изученной системы определены изменения температуры кристаллизации, вязкости, плотности, pH и показателей преломления раствора. На основании полученных результатов построена диаграмма состав–свойство разреза $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}]-[\text{NH}_4\text{Cl}]$ системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: хлорат кальция, хлорид аммония, растворимость, диаграмма, состав–свойство

DOI: 10.31857/S0044457X23601244, **EDN:** HUISJQ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем хлопководства республики Узбекистан является создание эффективных и комплексно действующих дефолиантов при подготовке хлопковых полей к уборке [1, 2]. В течение вегетационного периода производителям следует проводить важное агрохимическое мероприятие — дефолиацию, чтобы обеспечить раскрытие коробочек и остановить повторный рост листьев [3–5]. Одним из важных условий качественного сбора урожая хлопчатника до наступления холодов, позволяющих избежать значительных потерь, является тщательная обработка хлопчатника малотоксичными химическими препаратами, которые эффективно удаляют листья хлопчатника и ускоряют созревание молодых коробочек [6–8]. При применении эффективных дефолиантов с “мягким” действием обмен веществ в растении ускоряется, что приводит к накоплению питательных веществ. В то же время применение дефолиантов сокращает продолжительное распространение существующих заболеваний (грибковых и бактериальных) в растении до сбора урожая, что значительно снижает развитие болезни на следующий год и полностью сохраняет урожай [9–15]. Известен ряд веществ с питательными и фунгицидными свойствами, к которым относятся соединения аммония [16, 17]. Пестициды — это химические вещества, применяемые в сельском хозяйстве против бактериальных и грибковых заболеваний сельскохозяйственных культур, а фунгициды, входящие в их группу,

уничтожают возбудителей болезней в растениях, полностью или частично останавливают их развитие [18]. Применение препаратов, содержащих соединения аммония, при дефолиации хлопковых полей позволяет предотвратить заражение растений, распространение болезней, вызываемых грибами и бактериями, а также уничтожает очаги размножения возбудителей, воздействуя на мицелий и зимующие стадии грибка, поражающего растение [19, 20]. На полях, обработанных дефолиантом, препарат уничтожает вредные микроорганизмы, распространяющиеся в основном внутри тканей растений, непосредственно контактируя с патогенами с поверхности или путем всасывания их в органы растений (лист, стебель, корень) [21].

В связи с этим для физико-химического обоснования технологических процессов синтеза и получения высокоэффективных недорогих дефолиантов с фунгицидными свойствами на основе местного сырья — водных растворов, содержащих хлорат кальция и хлорид аммония, в широком диапазоне температур и концентраций изучены растворимость и физико-химические свойства компонентов в системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила тройная система хлорат кальция–хлорид аммония–вода. В работе использовали хлорат кальция, полученный путем взаимодействия хлорида кальция с хлоратом натрия в среде ацетона в соотношении

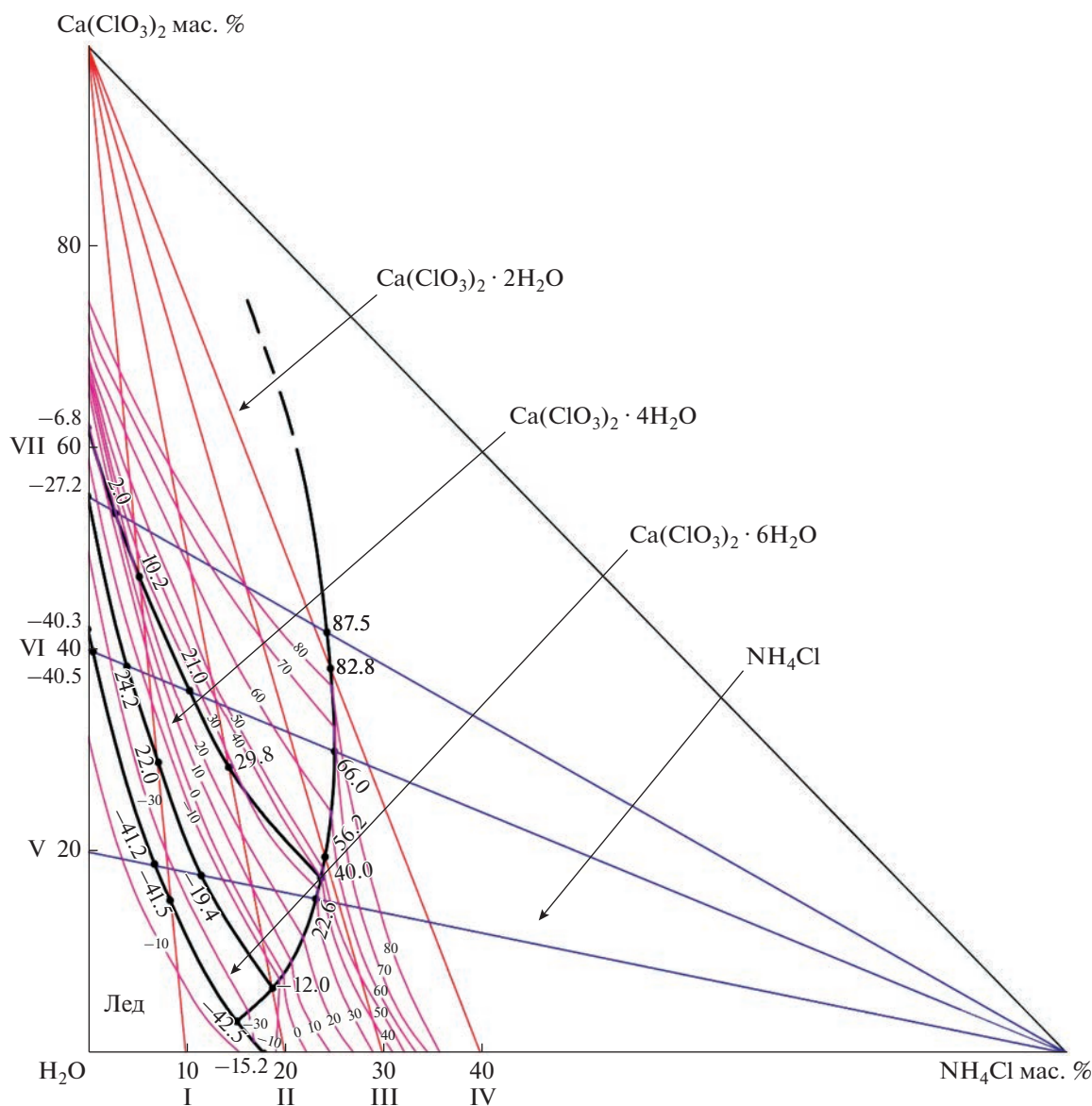


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$.

$\text{CaCl}_2 : \text{NaClO}_3 = 1 : 2$ и перекристаллизации в водном растворе двухводного хлората кальция. Бинарная система хлорат кальция–вода изучена ранее [22], и наши результаты соответствуют литературным данным. Применяли хлорид аммония марки “ч. д. а.” (99.0% ГОСТ 3773-72).

В работе использовали химические и физико-химические методы анализа: количество хлорат-иона определяли перманганатометрическим методом (ГОСТ 12257-77), кальция – объемным комплексонометрическим методом [23], содержание хлорид-иона – методом Мора [14], азота – методом Кьельдаля, углерода и водорода – микрометодом Дюма [25]. Растворимость в системе изучали визуально-политермическим методом [26] с использо-

ванием спиртового термометра ТЛ-15 с диапазоном измерения от -100 до $+20^\circ\text{C}$ и стеклянного ртутного термометра ТЛ-2 с диапазоном измерения от 0 до $+100^\circ\text{C}$ (ГОСТ 215-73). Плотность определяли пикнометрическим методом [27], вязкость – на вискозиметре ВПЖ, величину pH раствора – на pH-метре FE 20 METTLER TOLEDO, показатель преломления – на рефрактометре PAL-BX/RI ATAGO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ была исследована с использованием бинарных систем и семи внутренних разрезов и построена политермическая диаграмма растворимости в диапазоне от -42.5 до 87.5°C (рис. 1).

Таблица 1. Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, мас. %			$t_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$	Твердая фаза
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	NH_4Cl	H_2O		
41.6	—	58.4	−40.3	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
40.0	0.6	59.4	−40.5	»
18.8	7.2	74.0	−41.2	»
15.0	8.4	76.6	−41.5	»
3.4	15.2	81.4	−42.5	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NH_4Cl
—	17.6	82.4	−15.2	»
7.0	18.4	74.6	−12.0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + NH_4Cl
17.6	11.6	70.8	−19.4	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
38.4	4.0	57.6	−24.2	»
54.8	—	45.2	−27.2	»
15.6	22.0	62.4	22.6	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + NH_4Cl
17.6	22.6	59.8	40.0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NH_4Cl
28.4	14.4	57.2	29.8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
56.0	6.0	38.0	21.0	»
46.8	5.2	48.0	10.2	»
53.6	2.8	43.6	2.0	»
62.0	0	38.0	−6.8	»
21.2	23.6	55.2	56.2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NH_4Cl
30.0	24.6	45.4	66.0	»
39.2	24.2	36.6	82.8	»
41.6	23.8	34.6	87.5	»

Таблица 2. Физико-химические и реологические свойства системы $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}]-\text{NH}_4\text{Cl}$

Содержание компонентов, мас. %		pH	$t_{\text{рист}}, ^\circ\text{C}$	Показатель преломления, n_D	Плотность d , г/см ³	Вязкость η , мм ² /с
40% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 60% H_2O	NH_4Cl					
100	—	6.28	−16.0	1.3772	1.3555	1.348
97.8	2.2	5.42	−4.2	1.3836	1.2694	1.373
95.76	4.24	5.12	4.6	1.3885	1.2644	1.381
94.27	5.73	4.95	10.4	1.3915	1.2638	1.408
92.8	7.2	4.81	18.8	1.3949	1.2631	1.422
90.93	9.07	4.54	24.2	1.3977	1.2622	1.442

Разрезы I–IV были исследованы со стороны $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ в направлении угла $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, а разрезы V–VII — со стороны $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ в направлении угла NH_4Cl . На диаграмме выделены области кристаллизации льда, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl . Эта система относится к сложному эвтоническому типу, и ее компоненты сохранили свою индивидуальность. Из диаграммы системы видно, что большую часть площади занимает хлорид аммония,

который имеет меньшую растворимость по сравнению с остальными компонентами.

В системе обнаружены три тройные точки. Первая тройная точка соответствует 3.4% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 15.2% NH_4Cl и 81.4% H_2O , при температуре −42.5°C твердая фаза состоит из льда, шестиводного хлората кальция и хлорида аммония. Вторая тройная точка имеет состав 7.0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 18.4% NH_4Cl и 74.6% H_2O , при температуре −12.0°C твердая фаза состоит из шести- и четырехводного хлората кальция и хлорида аммония. В третьей

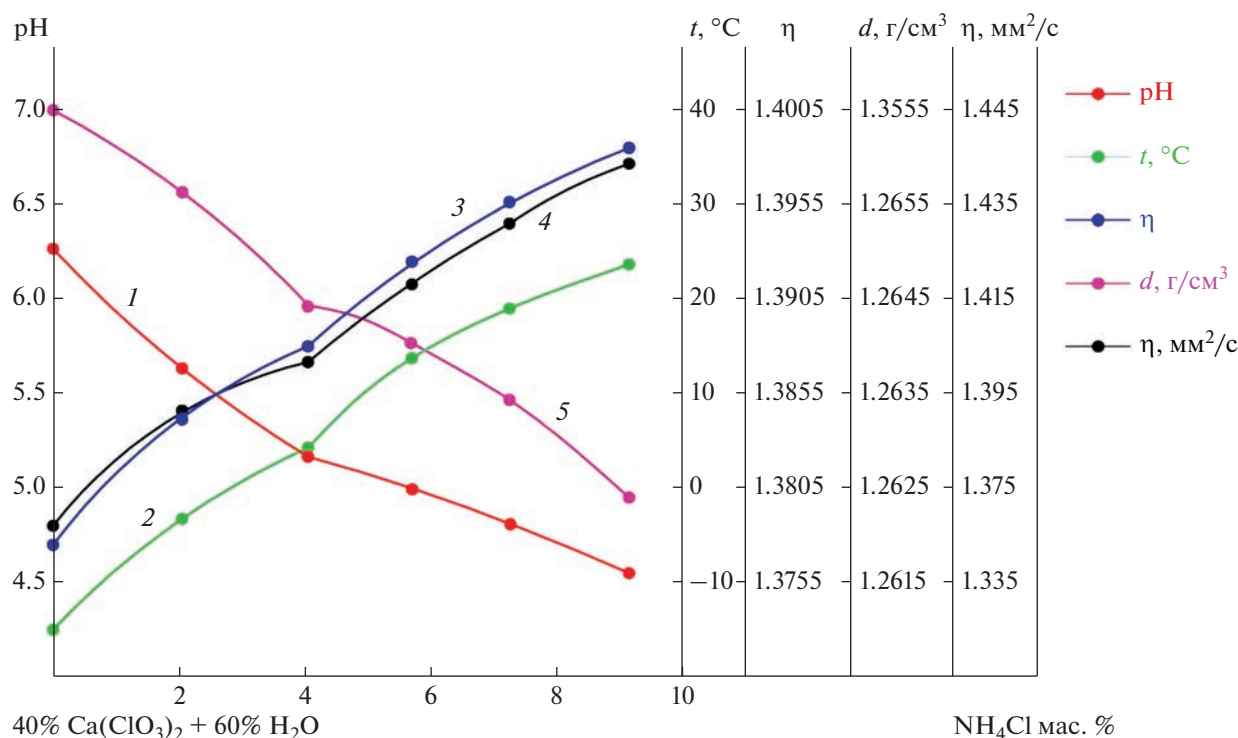


Рис. 2. Диаграмма физико-химических свойств системы $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_4\text{Cl}$ при температуре 25°C : 1 – pH, 2 – температура кристаллизации, 3 – показатель преломления света, 4 – плотность, 5 – вязкость.

тройной точке, состоящей из 17.6% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 22.6% NH_4Cl и 59.8% H_2O , твердая фаза при 40.0°C представлена четырех- и двухводным хлоратом кальция и хлоридом аммония (табл. 1).

С целью разработки технологии и физико-химического обоснования процесса получения новых эффективных дефолиантов были изучены изменения физико-химических свойств растворов в зависимости от количества компонентов в разрезе $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_4\text{Cl}$ исследуемой системы. Установлено изменение температуры кристаллизации, вязкости, плотности, pH и показателей преломления света раствора при добавлении хлорида аммония в систему в различных соотношениях (табл. 2).

На основе полученных результатов была построена диаграмма состав–свойство. На диаграмме каждый из исследуемых показателей представлен отдельными кривыми. Из диаграммы видно изменение исследуемых показателей (температура кристаллизации, вязкость, плотность, pH и показатель преломления) с увеличением концентрации NH_4Cl в растворе $40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

Из диаграммы состав–свойство видно, что при добавлении хлорида аммония к 40%-ному раствору хлората кальция температура кристаллизации изменяется от -16.0 до 24.2°C , показатель преломления увеличивается от 1.3772 до 1.3977, вязкость – от

1.348 до 1.442 $\text{мм}^2/\text{с}$. С ростом содержания хлорида аммония величина pH раствора уменьшается от 6.28 до 4.54, а плотность – от 1.3555 до 1.2622 г/см^3 . На рис. 2 кривая “температуры кристаллизации” четко разделена на две фазы. Когда количество хлорида аммония в растворе достигает 4.24%, температура кристаллизации системы повышается до 4.6°C в области шестиводного хлората кальция. При температуре кристаллизации $>4.6^\circ\text{C}$ и концентрации хлорида аммония $>4.24\%$ в системе кристаллизуется четырехводный хлорат кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые визуально-политермическим методом изучена растворимость системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ и установлена зависимость состав–свойство разреза $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_4\text{Cl}$ этой системы. На основе полученных данных в интервале температур от -42.5 до 87.5°C построена фазовая диаграмма, которая показывает растворимость компонентов системы. Из диаграммы растворимости видно, что в системе новые твердые фазы не образуются, в ней имеются три тройные точки, и эта система относится к сложному эвтоническому типу.

На основании результатов исследований можно заключить, что эффективный дефоли-

ант может быть получен добавлением NH_4Cl в состав 40% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, при этом компоненты сохраняют свою индивидуальность. Полученные результаты являются справочными данными для исследователей в области графического анализа солевых систем.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li S., Liu R., Wang X. et al. // J. Plant Growth Regul. 2021. V. 40. P. 1667. <https://doi.org/10.1007/s00344-020-10218-w>
2. Botirova M.I., Ibragimova D.M. Modern Defoliants. N.Y., 2022. <https://conferencea.org/index.php/conferences/article/view/1602>
3. Leon R., David L.W., Barry J.B. // EDIS. 2013. V. 9. <https://doi.org/10.32473/edis-ag188-2013>
4. https://edis.ifas.ufl.edu/publication/AG188#FOOTNOTE_1
5. Sidikova A.A., Toghasharova A.S., Shukurova J.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1554. <https://doi.org/10.1134/S003602362110017X>
6. Pedersen M.K., Burton J.D., Coble H.D. // Crop. Sci. 2006. V. 46. P. 1666. <https://doi.org/10.2135/cropsci2005.07-0189>
7. Умаров А.А., Кутянин Л.И. Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия, 2000. 142 с.
8. Amarapalli G., Bhavya K., Saidaiah P. Advances in genetics and plant breeding. New Delhi: AkiNik Publications, 2021. 81 p.
9. Назаров Р. // Журн. с.-хоз. Узб. 2003. № 8. С. 12.
10. Xiaojing W., Sijia L., Ruixian L. et al. // Cot. Scien. 2019. V. 31. P. 64. <https://doi.org/10.11963/1002-7807.wxjlr.20181228>
11. Turayev K.A., Togasharov A.S., Tukhtaev S. // J. Chem. Technol. Metall. 2022. V. 57. P. 977.
12. Karademir E., Karademir C., Basbag S. // J. Cent. Eur. Agric. 2007. V. 8. P. 8.
13. Faircloth J.C., Edmisten K.L., Wells R., Stewart A.M. // Crop Science. 2004. V. 44. P. 165.
14. Shukurov Z.S., Khusanov E.S., Mukhitdinova M.S., Togasharov A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 902. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060176>
15. Iboyi J.E., Mulvaney M.J., Bashyal M. et al. // EDIS. 2021. V. 6. <https://doi.org/10.32473/edis-pi138-2021>
16. Hamai M., Mogi I., Tagami M. et al. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 209. P. 1013.
17. Сессиек П., Грүй Ф., Курнил М. // Журн. роста крист. 2000. Т. 208. С. 555.
18. Tuychiev S.A., Sidikov A.A., Togasharov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. Suppl. 2. P. S184. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602112>
19. Мельников Н.Н., Новожилков К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985. 352 с.
20. Хабеева Р.А. Влияние предпосевных обработок солями 1,3-аминосulфидов и *n,n*-бис(диметиламинометил)-тиомочевинной на физиолого-биохимические процессы растений пшеницы: дис. ... канд. биол. наук. Уфа, 2016. 162 с.
21. Мельников Н.Н. Новые пестициды. М.: Мир, 1964. 319 с.
22. Bobozhonov Zh., Shukurov Zh., Togasharov A., Akhmadzhonova M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1031. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070032>
23. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. под ред. Вайнштейн Ю.И. М.: Химия, 1970. 360 с.
24. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 376 с.
25. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 224 с.
26. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышев, 1977. 93 с.
27. Здановский А.Б. Галургия. М.: Химия, 1972. 528 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Li–Eu–O© 2023 г. Г. А. Бузанов^а, *, Г. Д. Нипан^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 18.08.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

Методом рентгенофазового анализа и термогравиметрии исследованы фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li–Eu–O в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах при отжиге смесей различных прекурсоров, подвергнутых предварительной механохимической активации при температурах 400–1100°C и парциальных давлениях $p_{O_2} \sim 21$ и 0.01 кПа и $p_{H_2} \sim 5$ кПа. Впервые оценена растворимость лития в EuO, которая составила не менее 50–60%, а для Eu_2O_3 и $LiEu_3O_4$ – по 30% от общей суммы катионов. Наряду с $LiEuO_2$, подтверждено образование кристаллических смешановалентных ($Eu^{II} + Eu^{III}$) фаз $LiEu_3O_4$ и $Li_2Eu_5O_8$. Изучено термическое поведение твердых растворов $Eu_{1-x}Li_xO_{1-\delta}$ на основе монооксида европия и $Li_{1+y}Eu_3O_{4-\gamma}$ на воздухе. Построена концентрационная фазовая диаграмма системы Li–Eu–O.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, монооксид европия, многокомпонентные системы, спинтроника, гидрид лития, твердофазный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X23601566, EDN: ZOBPGM

ВВЕДЕНИЕ

Система Li–Eu–O привлекает внимание из-за возможности образования твердого раствора $Eu_{1-x}Li_xO$ со структурой галита, соединения $LiEuO_2$ со структурой α - $NaFeO_2$, производной от слоистой, а также смешановалентных ($Eu^{II} + Eu^{III}$) соединений $Li_2Eu_5O_8$ и $LiEu_3O_4$.

Монооксид европия EuO – первый объявленный ферромагнитный полупроводник [1–6], который характеризуется точками Кюри (парамагнитная $\Theta_C = 77$ K [1] и ферромагнитная $T_C = 69.4$ K [7] или 66.8 K [8]) в области низких температур, что в совокупности с деградацией на воздухе [9] затрудняет его применение в технике. Для преодоления указанных недостатков чистого EuO были получены кубические твердые растворы типа $Eu_{1-x}M_xO$, где M – щелочноземельные (Mg–Ba) и редкоземельные металлы (Sm, Gd, Yb) [9–12]. Изоморфное замещение Eu на Mg не превышало 3%, а введение стронция и бария приводило к быстрой деградации $Eu_{1-x}M_xO$ на воздухе [9]. Наиболее устойчивый непрерывный твердый раствор $Eu_{1-x}Ca_xO$ позволяет сохранить температуру Кюри на уровне 75 K при введении до 20 мол. % CaO [9]. В твердых растворах, содержащих ионы Sm, Gd и

Yb, наблюдается рост T_C до 130 K и Θ_C до 150 K, что ограничено предельным замещением Eu на редкоземельные металлы, которое в случае самария достигает 14% [9]. Кроме того, твердые растворы с участием ионов лантаноидов $Eu_{1-x}Ln_xO$, как и EuO, химически нестойки. Альтернативным способом увеличения температуры Кюри служит сжатие кубической решетке EuO за счет введения катиона меньшего радиуса. С этой точки зрения представляется интересным использование иона Li^+ , способного стабилизировать твердый раствор $Eu_{1-x}Li_xO$.

Другим материалом из системы Li–Eu–O, представляющим интерес, является $LiEuO_2$ ($Pnma$), поскольку соединения $LiREEO_2$ ($REE = Sc, Y, La-Lu$), склонные к полиморфным превращениям [13, 14], могут участвовать в образовании твердых растворов со структурой, подобной α - $NaFeO_2$ [15], которая используется в качестве катодной матрицы литий-ионных аккумуляторов и матрицы для создания люминесцентных материалов [16]. Отдельный интерес представляет изучение магнитных свойств смешановалентных ($Eu^{II} + Eu^{III}$) фаз $LiEu_3O_4$ ($Pbnm$) [17, 18] и $Li_2Eu_5O_8$ (α -форма: $B2/m$, β -форма: $A21am$) [19], поскольку особенно-

сти свойств соединений, одновременно содержащих один и тот же ион лантаноида в двух различных степенях окисления, остаются малоизученными.

Необходимым условием получения эффективных функциональных материалов с воспроизводимыми свойствами, наряду с решением задачи синтеза вещества с заданным химическим и фазовым составом, является изучение фазовых равновесий с учетом возможности образования метастабильных состояний в широком диапазоне параметров: температуры, концентраций компонентов, парциального давления летучего компонента [20–23]. До настоящего времени систематические исследования фазовых равновесий в системах Li–REE–O не проводились, однако в обзорах и справочниках представлены T – x -диаграммы (температура–состав) для граничных бинарных систем Li–O [24] и Eu–O [25], а также P – T -зависимости (давление–температура) для образующихся в этих системах оксидов [26]. Для системы Li–Eu характерно отсутствие взаимодействия компонентов [27].

В настоящей работе при использовании метода механохимической активации и последующего отжига при парциальных давлениях $P_{O_2} \sim 21$ кПа и 10 Па, а также $P_{H_2} \sim 5$ кПа исследованы фазовые равновесия в системе Li–Eu–O, определена растворимость лития в EuO, Eu₂O₃ и LiEu₃O₄. Наряду с EuO и LiEuO₂ подтверждено равновесное существование кристаллических фаз LiEu₃O₄ и Li₂Eu₅O₈. Изучено термическое поведение на воздухе однофазных образцов твердых растворов Eu(Li)O_{1–8} и Li_{1+y}Eu₃O_{4–y}. Впервые построена x – y -проекция P – T – x – y -фазовой диаграммы системы Li–Eu–O с учетом образования твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для синтеза поликристаллических образцов системы Li–Eu–O использовали карбонат лития Li₂CO₃ (99.99%) и сесквиоксид европия Eu₂O₃ (99.98%), которые предварительно прокаливали при 400 и 900°C соответственно, а также LiH (98%, по гидридному водороду). Смеси с заданным соотношением прекурсоров подвергали предварительной механохимической активации в течение 30 мин при частоте колебаний размольных стаканов (нержавеющая сталь, объем 25 мл, размольные шары диаметром 5 мм, соотношение масс шаров и прекурсоров $\sim 20 : 1$) 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM400. Синтез на воздухе ($P_{O_2} \sim 21$ кПа) проводили в алундовых тиглях ($V = 5$ –15 мл) в муфельной печи Nabertherm L5/11, продолжительность отжига составляла 2–3 ч, увеличение продолжительности отжига не приводило к изменению фазового со-

става образцов. Для отжига в среде или токе аргона высокой чистоты (99.9995% Ar) или смеси Ar + 5% H₂ использовали горизонтальную кварцевую трубку-реактор, герметизированную при помощи шлифовых соединений в вакууме, которую обогревали снаружи в трубчатой печи; в этом случае использовали алундовые цилиндрические тигли с $d_{\text{внутр}} = 7$ мм, $d_{\text{внешн}} = 9$ мм и $l = 35$ мм. Во избежание потерь лития используемые алундовые тигли предварительно прокаливали с сухим Li₂CO₃ при 500°C.

Операции с образцами, чувствительными к компонентам воздуха, проводили в перчаточном боксе СПЕКС ГБ22М с рабочей атмосферой из аргона (≤ 5 и 10 ppm O₂ и H₂O соответственно).

РФА продуктов выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 80° с шагом и временем накопления сигнала не менее 0.01125° и 0.3 с соответственно в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Для ТГ–ДСК-исследований до температуры 1000°C использовали термоанализатор SDT Q600, скорость нагрева составляла 10 град/мин, скорость газового потока – 100 мл/мин. Определение водорода в образцах, полученных с использованием гидридов, проводили с помощью элементного анализатора CHNS EuroEA 3000. Анализ на металлы выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo, пробоподготовку осуществляли растворением исследуемого образца в соляной кислоте особой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные дифрактограммы образцов, полученных на воздухе из прекурсоров Li₂CO₃ и Eu₂O₃, приведены на рис. 1. Так, при отжиге (700–1000°C, 2–10 ч) смесей указанных прекурсоров в соотношении, не превышающем 3 : 7, наблюдается образование твердого раствора (solid solution, ss) Li₂O в Eu₂O₃ ($Ia\bar{3}$, $a = 1.0871$ нм), рис. 1, кривая 3. Дальнейшее увеличение соотношения прекурсоров приводит к получению двухфазных образцов, состоящих из ss-Eu₂O₃ и LiEuO₂ ($Pnma$, $a = 1.1406$, $b = 0.3480$, $c = 0.5323$ нм), причем максимальное содержание второй фазы наблюдается при температуре 900°C (рис. 1, кривая 4). Увеличение температуры синтеза выше 900°C приводит к росту содержания ss-Eu₂O₃, что может быть связано как с сублимацией оксида лития, которая усиливается в атмосфере влажного воздуха [26],

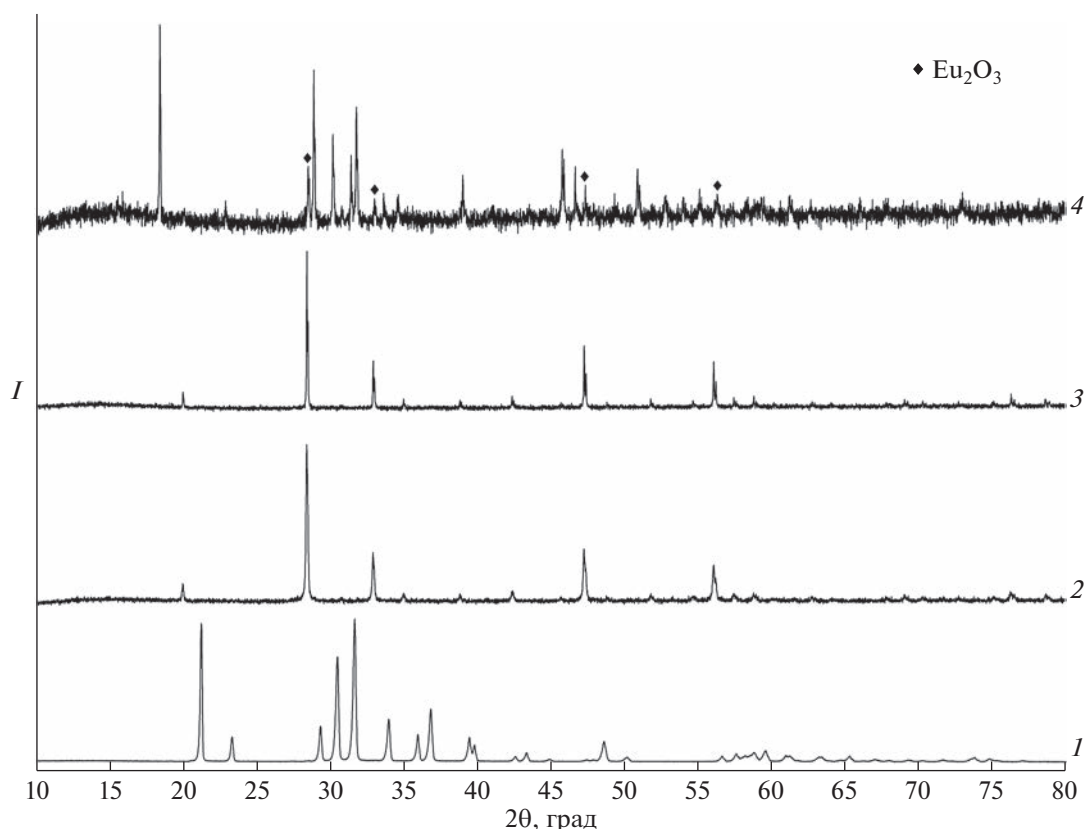


Рис. 1. Дифрактограммы прекурсоров и образцов, синтезированных на воздухе: 1 – Li_2CO_3 , 2 – Eu_2O_3 , 3 – $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ (3 : 7, 900°C, 2 ч), 4 – $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ (1 : 1, 900°C, 2 ч), ◆ – Eu_2O_3 .

так и с ретроградной растворимостью в Eu_2O_3 . Получение однофазных препаратов LiEuO_2 становится возможным при соотношении Li_2CO_3 и $\text{Eu}_2\text{O}_3 > 7 : 3$.

Чистый Eu_2O_3 и LiEuO_2 не восстанавливаются смесью $\text{Ag} + 5\% \text{H}_2$ по меньшей мере до 1000°C. Для получения фаз, содержащих Eu^{II} , в условиях твердофазного взаимодействия возможно применение гидрида лития [17–19, 28], который, являясь хрупким солеобразным веществом, в условиях эксперимента настоящей работы легко вводится в реакционную смесь при совместном помоле прекурсоров в мельнице. Спокойное течение реакций с участием LiH в данном случае обеспечивается как слабыми окислительными свойствами иона трехвалентного европия, так и значительным вкладом ковалентной составляющей в связь $\text{M}-\text{H}$ [29].

Дифрактограммы образцов, полученных с использованием LiH в качестве восстановителя, приведены на рис. 2, 3. В зависимости от количества восстановителя, взятого для реакции, а также (в меньшей степени) от атмосферы (Ar или $\text{Ar} + \text{H}_2$) возможно получение как твердого раствора Li_2O в EuO со структурой каменной соли, так и смеша-

новалентных ($\text{Eu}^{\text{II}} + \text{Eu}^{\text{III}}$) соединений $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ или твердых растворов на основе LiEu_3O_4 .

Так, отжиг эквимольных смесей гидрида лития и сесквиоксида европия приводит к образованию многофазных образцов, состоящих из LiEuO_2 , $ss\text{-Eu}_2\text{O}_3$, а также $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ двух модификаций (α -форма: $B2/m$, $a = 1.3390$, $b = 0.9771$, $c = 0.3538$ нм, $\gamma = 119.62^\circ$; β -форма: $A21am$, $a = 1.3201$, $b = 1.7173$, $c = 0.3557$ нм), причем с ростом температуры от 650 до 750°C увеличивается содержание LiEuO_2 и α -модификации $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ (рис. 2), что согласуется с данными [19].

Однофазные образцы твердого раствора LiEu_3O_4 ($Pbnm$, $a = 1.1560$, $b = 1.5361$, $c = 3.4823$ нм) образуются при отжиге смесей Eu_2O_3 и LiH , взятых в мольном соотношении 1 : 2, при 650°C в атмосфере аргона высокой чистоты в течение 2 ч. Использование тока $\text{Ag} + 5\% \text{H}_2$ для отжига смеси аналогичного состава приводит к получению препаратов $ss\text{-LiEu}_3\text{O}_4$, содержащих в качестве примеси $\beta\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ (620°C, 2 ч) и $ss\text{-EuO}$ (650°C, 2.5–3 ч). рис. 3, кривые 2 и 3 соответственно. При использовании в качестве прекурсоров Eu_2O_3 и LiH однофазные образцы $ss\text{-EuO}$ ($Fm3m$, $a = 0.5047$ нм) образуются при отжиге (650°C, 2 ч) в токе аргона

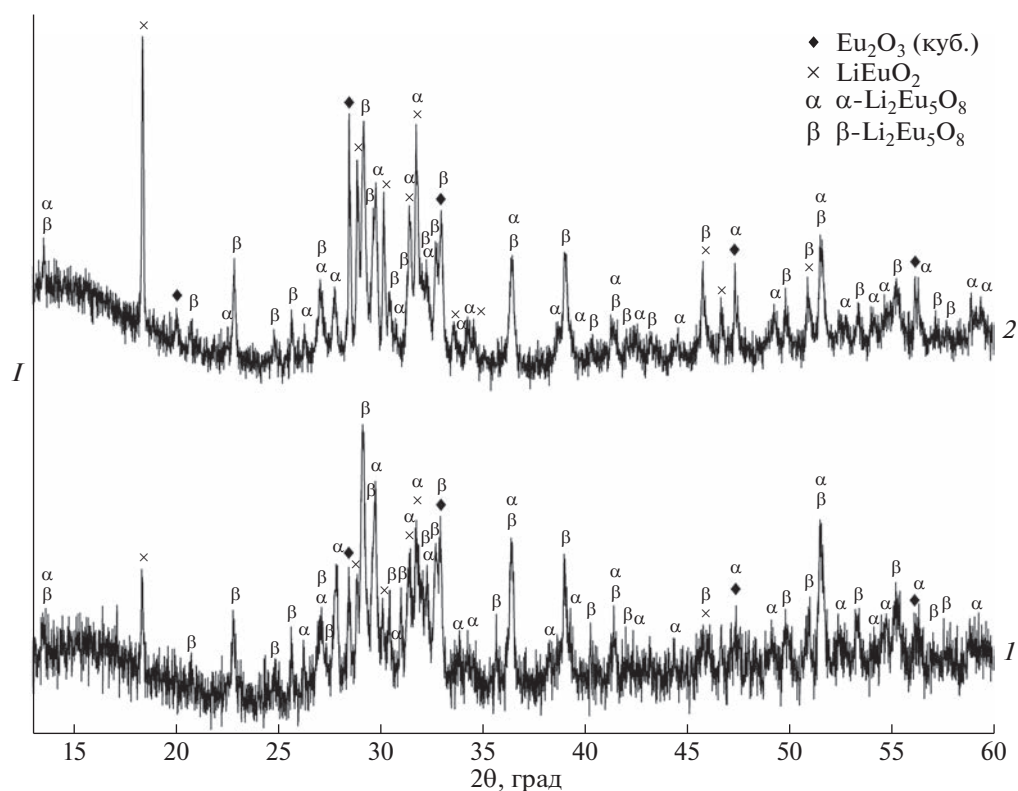


Рис. 2. Дифрактограммы препаратов, полученных при отжиге эквимольных смесей Eu_2O_3 и LiH в токе газовой смеси $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$: 1 – 650°C (2 ч), 2 – 750°C (3 ч), ♦ – Eu_2O_3 (куб.), × – LiEuO_2 , α – $\alpha\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, β – $\beta\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$.

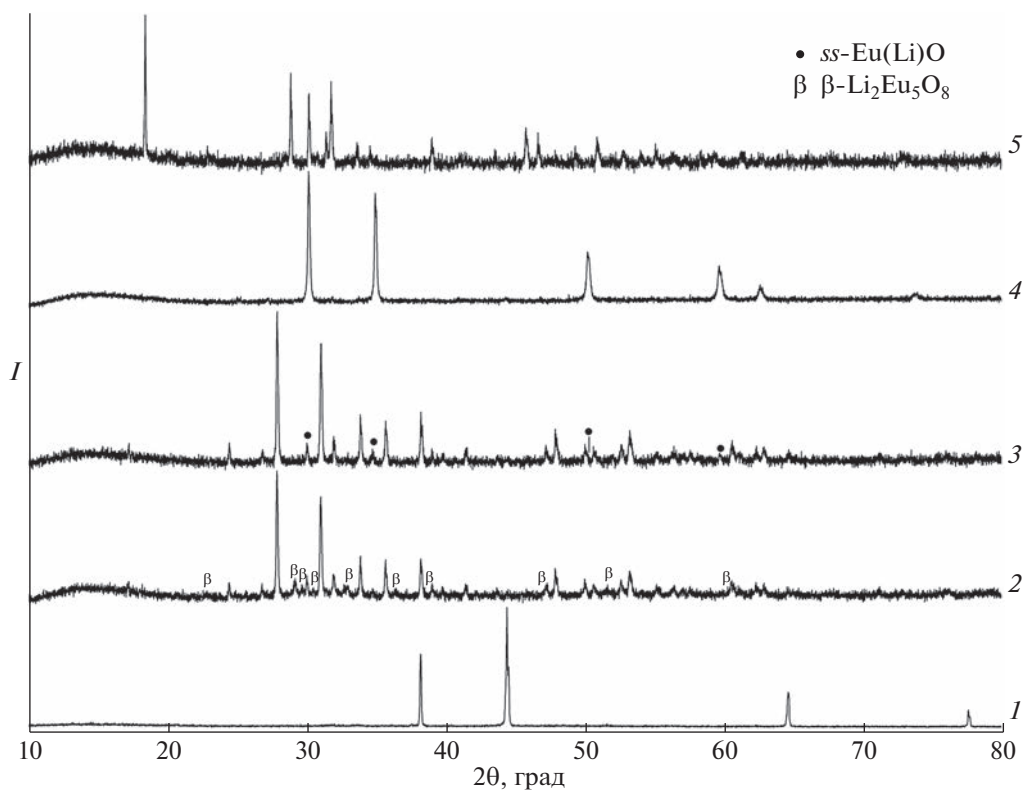


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных в инертной и восстановительной атмосфере: 1 – LiH (прекурсор), 2 – $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{LiH}$ (620°C , 2.5 ч, $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$), 3 – $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{LiH}$ (650°C , 2 ч, $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$), 4 – $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2.9\text{LiH}$ (650°C , 2 ч, Ar); 5 – продукт окисления твердого раствора $\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\eta}$ на воздухе в условиях ТГ–ДСК-эксперимента β – $\beta\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, • – ss-Eu(Li)O .

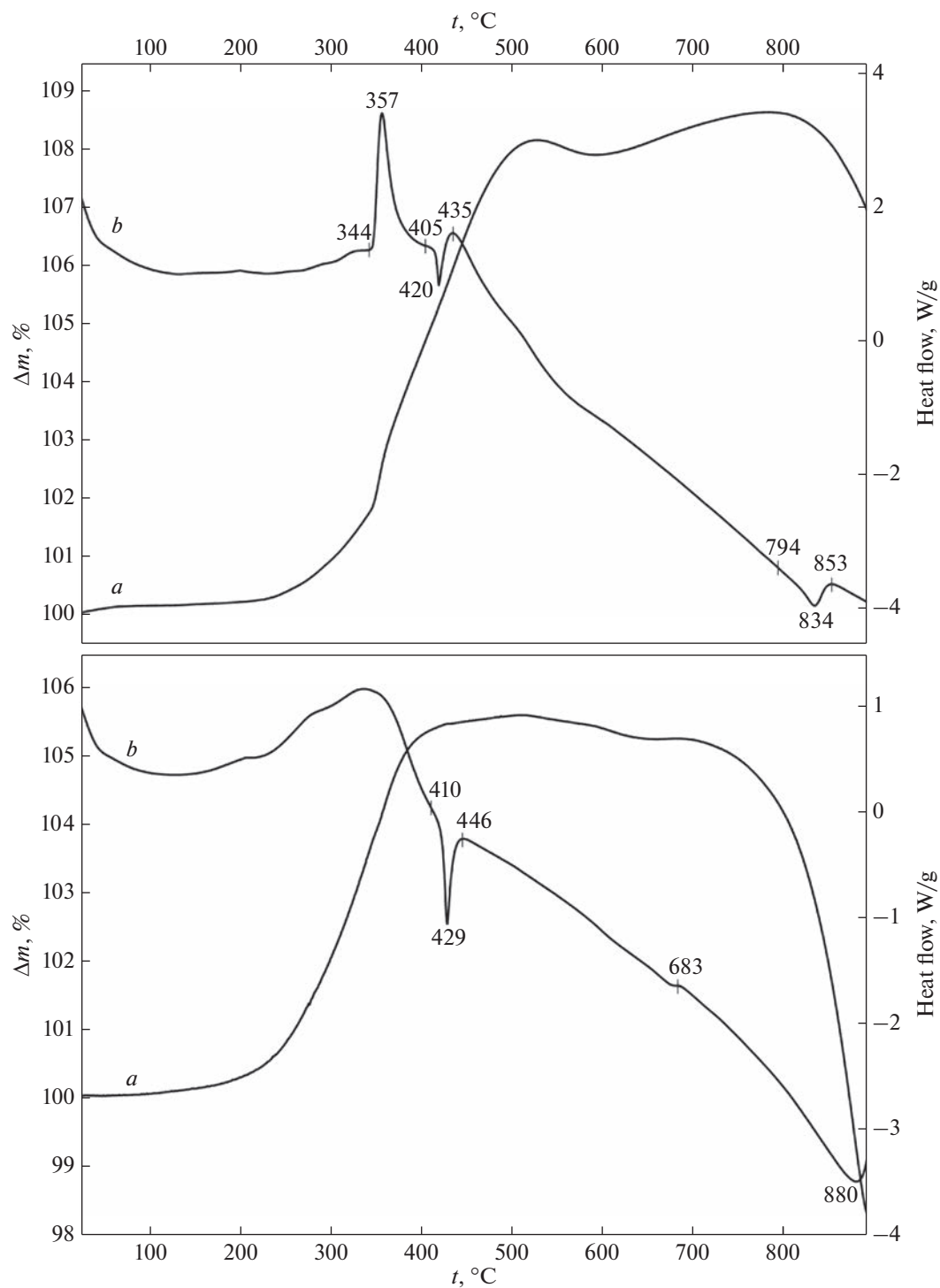


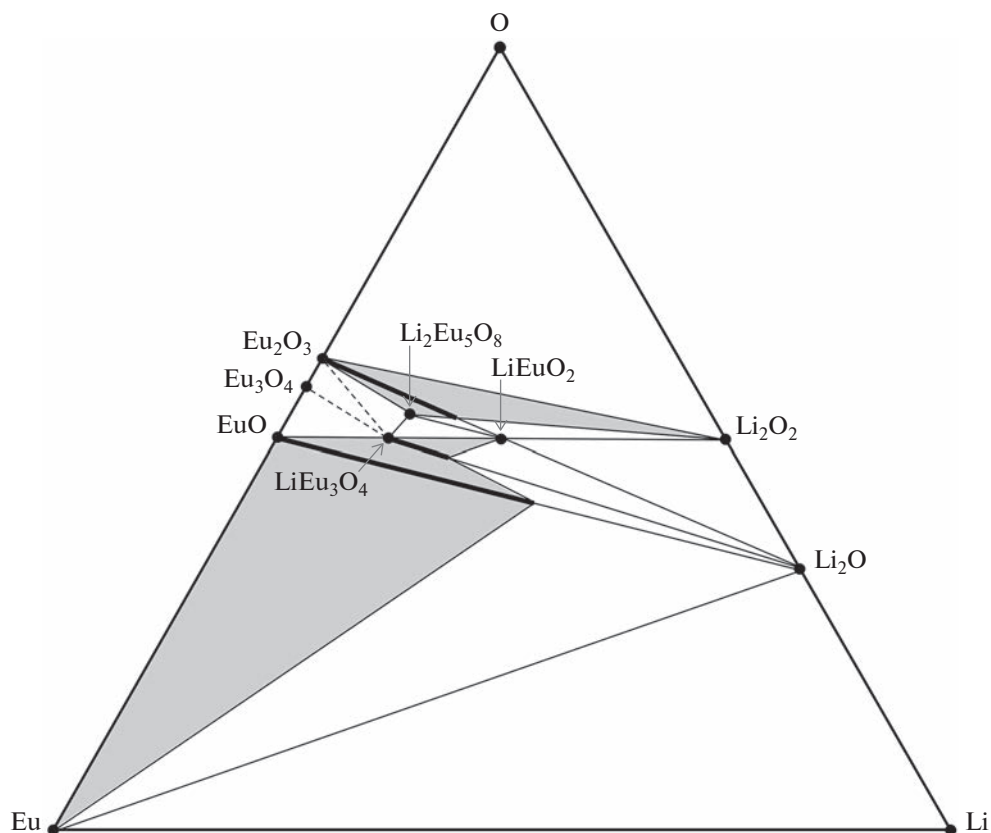
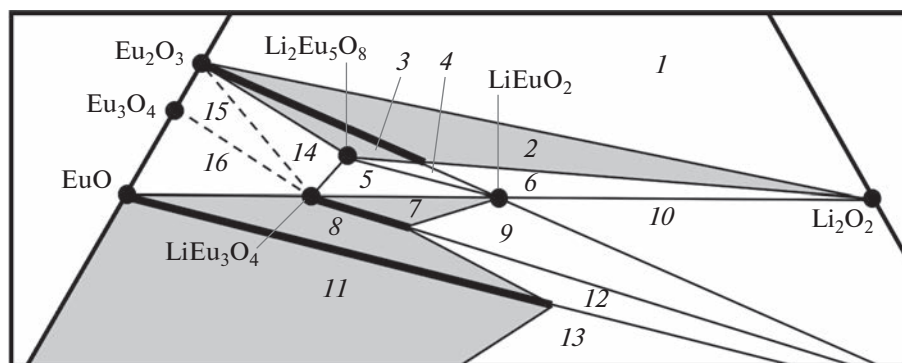
Рис. 4. Термограммы однофазных образцов твердых растворов на воздухе: верх — $\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\eta}$, низ — $\text{Li}_{1.3}\text{Eu}_3\text{O}_{4-\zeta}$; *a* — кривая изменения массы, *b* — дифференциальная кривая.

смесей с мольным соотношением $\text{LiH} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 2.9-3 : 1$ (рис. 3, кривая 4). Полученные таким образом продукты не содержат в своем составе гидридного водорода.

Фаза Eu_3O_4 в условиях эксперимента в равновесии не наблюдалась, что, вероятно, связано с обра-

зованием тройных соединений LiEu_3O_4 и $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ при восстановлении Eu_2O_3 гидридом лития.

Термическое поведение однофазных образцов твердых растворов на основе EuO и LiEu_3O_4 на воздухе характеризуется тремя основными этапа-


 Рис. 5. x - y -Проекция P - T - x - y -фазовой диаграммы системы Li-Eu-O.

 Рис. 6. Фрагмент x - y -проекции, демонстрирующий равновесия с участием твердых растворов.

ми: окислением, твердофазной реакцией образования LiEuO_2 с последующим плавлением. Твердый раствор $\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\eta}$ на воздухе начинает заметно присоединять кислород выше 240°C (рис. 4). Значительный экзотермический эффект при 344°C с максимумом при 357°C связан с разрушением твердого раствора Li_2O в EuO со структурой NaCl и образованием твердого раствора на основе Eu_2O_3 , который при дальнейшем нагревании (410 – 446°C) превращается в LiEuO_2 (рис. 3, кривая 5).

При 794°C начинает плавиться смесь LiEuO_2 с Li_2O с образованием гомогенного расплава при 835°C . В случае твердого раствора $\text{Li}_{1.3}\text{Eu}_3\text{O}_{4-\zeta}$ наблюдается заметное поглощение кислорода выше 180°C , чему соответствует широкий экзоэффект (200 – 410°C), который, по-видимому, отражает наложение нескольких превращений, связанных с окислением фаз, содержащих Eu^{II} . Аналогично $\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\eta}$ на термограмме $\text{Li}_{1.3}\text{Eu}_3\text{O}_{4-\zeta}$ наблюдается эндотермический эффект в интервале 410 – 446°C , который соответствует реакции синтеза

LiEuO_2 из образовавшегося на предыдущей стадии твердого раствора на основе Eu_2O_3 . При 683°C , вероятно, происходит твердофазное превращение, далее наблюдается плавление двухфазной смеси LiEuO_2 и Eu_2O_3 с образованием однородного расплава при 880°C . На основании полученных экспериментальных данных была построена x – y –проекция P – T – x – y –фазовой диаграммы системы Li – Eu – O с участием твердых растворов (рис. 5, 6). Полуожирными линиями обозначены концентрационные области существования твердых растворов на основе EuO , Eu_2O_3 и LiEu_3O_4 . Номера полей (рис. 6) соответствуют двухфазным равновесиям: 1 – Li_2O_2 – Eu_2O_3 , 2 – ss – Eu_2O_3 – Li_2O_2 , 3 – ss – Eu_2O_3 – $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 7 – LiEuO_2 – ss – LiEu_3O_4 , 8 – ss – EuO – ss – LiEu_3O_4 , 11 – ss – EuO – Eu и трехфазным равновесиям: 4 – LiEuO_2 – ss – Eu_2O_3 – $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 5 – LiEu_3O_4 – LiEuO_2 – $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 6 – ss – Eu_2O_3 – LiEuO_2 – Li_2O_2 , 9 – LiEuO_2 – Li_2O_2 – ss – LiEu_3O_4 , 10 – LiEuO_2 – Li_2O_2 – Li_2O , 12 – Li_2O – ss – EuO – ss – LiEu_3O_4 , 13 – Eu – Li_2O – ss – EuO . Равновесию Li – Li_2O – Eu соответствует нижняя правая часть x – y –проекции (рис. 5). Равновесия 14 (Eu_2O_3 – $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ – LiEu_3O_4), 15 (Eu_2O_3 – Eu_3O_4 – LiEu_3O_4) и 16 (Eu_3O_4 – EuO – LiEu_3O_4) являются гипотетическими.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании массива собственных экспериментальных данных, полученных при отжиге смесей прекурсоров с заданным элементным составом в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах, построена x – y –проекция P – T – x – y –фазовой диаграммы системы Li – Eu – O , демонстрирующая фазовые равновесия с участием существующих в данной системе кристаллических фаз. Обнаружено существование протяженных твердых растворов Li_2O в EuO , Eu_2O_3 и LiEu_3O_4 . Для систем Li – REE – O подобное построение выполнено впервые.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Элементный анализ (ICP-MS, CHNS) выполнен с использованием научного оборудования ЦКП “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Коллектив авторов заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matthias B.T., Bozorth R.M., Van Vleck J.H. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 7. № 5. P. 160.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.160>
2. Schmehl A., Vaithyanathan V., Herrnberger A. et al. // Nature Mater. 2007. V. 6 P. 882.
<https://doi.org/10.1038/nmat2012>
3. Steeneken P.G., Tjeng L.H., Elfimov I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 047201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.047201>
4. Hasegawa Y. // Chem. Lett. 2013. V. 42. № 1. P. 2.
<https://doi.org/10.1246/cl.2013.2>
5. Lettieri J., Vaithyanathan V., Eah S.K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 975.
<https://doi.org/10.1063/1.1593832>
6. Borukhovich A.S. // Mod. Electron. Mater. 2020. V. 6. № 3. P. 113.
<https://doi.org/10.3897/j.moem.6.3.54583>
7. Borukhovich A.S., Troshin A.V. Europium Monoxide Semiconductor and Ferromagnet for Spintronics. Springer Series in Materials Science. Springer, 2018. V. 265. 189 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-76741-3>
8. Королева Л.И. Магнитные полупроводники. М.: Физический факультет МГУ, 2003. 312 с.
9. Бамбуров В.Г., Борухович А.С., Самохвалов А.А. Введение в физико-химию ферромагнитных полупроводников. М.: Металлургия, 1988. 206 с.
10. Parfenov O.E., Averyanov D.V., Tokmachev A.M. et al. // J. Condens. Matter Phys. 2016. V. 28. № 22. P. 226001.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/22/226001>
11. Kats V.N., Nefedov S.G., Shelukhin L.A. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 19. P. 100640.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100640>
12. Kabanov V., Korenyuk S., Fedorenko Y. // Thin Solid Films. 2001. V. 400. № 1–2. P. 116.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01469-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01469-9)
13. Hashimoto Y., Wakeshima M., Matsuhira K. et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 8. P. 3245.
<https://doi.org/10.1021/cm010728u>
14. Waintal A., Gondrand M. // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. № 9. P. 889.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(67\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90099-2)
15. Julien C.M., Mauger A., Zaghbi K., Groult H. // Inorganics. 2014. V. 2. № 1. P. 132.
<https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>
16. Cantwell J.R., Roof I.P., Smith M.D. et al. // Solid State Sci. 2011. V. 13. № 5. P. 1006.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.02.001>
17. Bärnighausen H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. V. 374. № 2. P. 201.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19703740209>
18. Bärnighausen H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1967. V. 349. № 5–6. P. 280
<https://doi.org/10.1002/zaac.19673490508>
19. Nyokong T., Greedan J.E. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 1. P. 398.
<https://doi.org/10.1021/ic00131a071>

20. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551.
<https://doi.org/10.1134/s0036023617050059>
21. *Nipan G.D., Buzanov G.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 14. P. 1689.
<https://doi.org/10.1134/s0036023616140035>
22. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Dokl. Chem. 2015. V. 465. V. 1. P. 268.
<https://doi.org/10.1134/s0012500815110063>
23. *Buzanov G.A., Nipan G.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1035.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070051>
24. *Chang K., Hallstedt B.* // CALPHAD. 2011. V. 35. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.02.003>
25. *Massalski T.B.* Binary Alloy Phase Diagrams – 2nd edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 1990. 3589 p.
26. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 542 с.
27. *Sun Y., Qiao Z.* // High Temp. Mater. Process. 1999. V. 3. № 1. P. 125.
<https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.v3.i1.110>
28. *Rudolph D., Enseling D., Jüstel T., Schleid T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. № 21. P. 1525.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700224>
29. *Nakajima H., Nohira T., Ito Y.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. V. 7. № 5. P. E27.
<https://doi.org/10.1149/1.1664052>

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.06:546.271:543.554.6

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
БИОЛОГИЧЕСКИ НЕРАЗЛАГАЕМЫХ АНТИМИКРОБНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. Е. С. Турышев^a, *, А. С. Кубасов^a, А. В. Голубев^a, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tyrishev@gmail.com

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 18.08.2023 г.

Принята к публикации 19.08.2023 г.

Разработаны ионоселективные электроды (ИСЭ) на основе полимерных пластифицированных мембран для определения бензалкония хлорида (алкилдиметилбензиламмония), в качестве активного компонента выступает *бис*-октодецил-2-сульфонио-*клозо*-декаборат цезия Cs[B₁₀H₉S(C₁₈H₃₇)₂] (сенсор А), для определения норфлоксацина гидрохлорида активным компонентом служит *трис*-октодецил-1-аммоний-*клозо*-декаборат калия K[B₁₀H₉N(C₁₈H₃₇)₃] (сенсор Б). Показано, что электроды обладают обратимым потенциометрическим откликом по отношению к анализируемым катионам в присутствии ряда других неорганических и органических катионов. Исследовано влияние концентрации электродно-активного вещества на электрохимические характеристики изготовленного сенсора. Найден оптимальный состав ион-чувствительной мембраны. Установлено, что разработанные сенсоры обеспечивают широкий диапазон определяемых концентраций (для сенсора А 2×10^{-7} – 1×10^{-2} , для сенсора Б 1×10^{-7} – 1×10^{-2}) и низкий предел обнаружения (для сенсора А 1×10^{-7} М, для сенсора Б 8×10^{-8} М). Новые ИСЭ могут быть рекомендованы для прямого потенциометрического детектирования свободных ионов в водоемах и водных вытяжках почв.

Ключевые слова: бензалкония хлорид, норфлоксацин, ионоселективный электрод, полимерная мембрана, *клозо*-декаборатный анион

DOI: 10.31857/S0044457X23601633, **EDN:** RIYEOA

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическое определение биологически неразлагаемых соединений в водоемах и почвах является актуальной, но не простой задачей. Четвертичные аммониевые соли имеют широкое применение, в частности, бензалкония хлорид (алкилдиметилбензиламмония) используется для дезинфекции материалов, стерилизации оборудования, в пищевой промышленности для предотвращения деградации древесины, как бактерицид и фунгицид в ветеринарии и сельском хозяйстве, а также как компонент некоторых медикаментов. Однако бензалконий плохо разлагается и может накапливаться в окружающей среде [1, 2], поэтому важной задачей является контроль неразлагаемых соединений в водоемах и почвах. Основными методами анализа являются жидкостная хроматография [3, 4], хромато-масс-спектрометрия [5], различные спектральные методы [6]. Тем не менее вопрос об экспресс-методе определения бензалкония остается открытым.

Синтетические фторсодержащие антибиотики, например фторхинолоны, также плохо разла-

гаются и имеют тенденцию к накоплению, что вредит окружающей среде [7–9]. Для определения норфлоксацина, простейшего представителя фторхинолонов, применяют люминесцентные [10], хроматографические [11] и даже электрохимические методы [12]. В свою очередь, фторхинолоны применяются в медицине при лечении сепсиса, инфекций малого таза, сибирской язвы, туберкулеза, менингита. Поэтому важно контролировать количество антибиотиков в лабораторных образцах и окружающей среде.

Экспрессным и незатратным методом определения органических веществ может выступать ионометрия, тем не менее детектирование органических соединений усложняется наличием в них нескольких функциональных групп, поэтому необходимо подобрать электродно-активное вещество (ЭАВ), которое будет селективно взаимодействовать с определяемым ионом. Сложные модифицированные системы *клозо*-декаборатных анионов идеально выступают в роли многофункциональных центров, которые обратимо связываются с конкретными органическими ионами [13]. Область применения бороводородов в последние

годы неуклонно расширяется. Разработан ряд ионоселективных сенсоров для определения различных органических веществ [14–16]. Контролируемая модификация, прежде всего серо- и азотсодержащих производных кластерных анионов бора, позволяет получать функциональные соединения [17, 18], которые могут использоваться в ионометрии при детектировании органических веществ.

Цель настоящей работы заключается в получении ионоселективных электродов (ИСЭ) для потенциометрического определения хлорида бензалкония и гидрохлорида норфлоксацина. Для этого в полимерную пластифицированную мембрану вводили активные компоненты $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ или $\text{K}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_3]$ и изучали их потенциометрические параметры. Мембрана, содержащая аммониевое производное кластерного аниона бора, селективно определяет активность (концентрацию) ионов протонированной формы норфлоксацина, а мембрана, содержащая сульфониевое производное, — ионы бензалкония. Аналитический сигнал ИСЭ, регистрируемый в условиях, близких к нулевому току, и соответствующий измерению величины электродвижущей силы (э. д. с. = $\Delta E = E_{\text{ИСЭ}} - E_{\text{ЭС}}$) электрохимической системы, позволяет обеспечить экспрессное детектирование органических ионов в широком концентрационном диапазоне и относительную простоту интерпретации полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. В работе использовали реактивы марки “ч. д. а.” или “х. ч.”: дибутилфталат (ДБФ), 1-октодецил бромид, карбонат цезия, гидроксид калия (б/в), хлорид бензалкония (Sigma-Aldrich), гидрохлорид норфлоксацина (Sigma-Aldrich), поливинилхлорид (ПВХ, high molecular weight, Selectophore Fluka), N,N-диметилформамид (ДМФА), свежеперегнанный тетрагидрофуран (ТГФ), ацетонитрил, дистиллированную воду, гексан, дейтерированный диметилсульфоксид (ДМСО-d6). Соли сульфанил-клозо-декабората цезия $\text{Cs}_2[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ и 1-амино-клозо-декабората калия $\text{K}[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]$ были синтезированы и идентифицированы в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН [19, 20]. Исходные растворы бензалкония хлорида и норфлоксацина гидрохлорида (0.1 М) готовили растворением точной навески препарата в деионизированной воде. Остальные рабочие растворы ($0.01\text{--}1 \times 10^{-8}$ М) были приготовлены путем последовательного разбавления исходного раствора.

Получение электродно-активных веществ (ЭАВ)

А. $\text{Cs}[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$. Навеску $\text{Cs}[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ (100 мг, 354 ммоль) и карбонат цезия

(34 мг, 177 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и растворяли в ДМФА (5 мл), добавляли 1-октодецил бромид (236 мг, 708 ммоль) и нагревали при 90°C в течение 3 ч в атмосфере азота. Раствор отфильтровывали от осадка, ДМФА отгоняли с помощью роторного испарителя. Для очистки вещества добавляли воду (10 мл) и гексан (10 мл) и обрабатывали полученную смесь на УЗ-ванне в течение 30 мин, после чего суспензию центрифугировали в течение 20 мин, растворители сливали, процедуру проводили дважды. Затем осадок высушивали под глубоким вакуумом. Выход 85%.

Для $\text{C}_{36}\text{H}_{83}\text{CsB}_{10}\text{S}$ рассчитано, %: С 54.79; Н 10.60; S 4.06. Найдено, %: С 54.59; Н 10.72; S 3.96.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (ДМСО-d6, δ , ppm): 3.4 (d, 1B); –3.0 (d, 1B); –15.6 (s, 1B); –25.5 (d, 5B); –28.2 (d, 2B).

^1H ЯМР-спектр (ДМСО-d6, δ , ppm): 2.68 (dt, 4H, $J_1 = 7.87$, $J_2 = 1.94$, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$); 1.66 (m, 12H, SCH_2CH_2); 1.36 (m, 12H, C_3H_2 , $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$); 1.26 (m, 56H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{—C}_{17}\text{H}_2$); 0.87 (t, 6H, $J = 7.15$, CH_3); 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9).

^{13}C ЯМР-спектр (DMSO-d6, δ , ppm): 41.4 (C1); 31.6 (C2); 28.9, 28.2, 27.8, 27.1, 25.2, 22.3 (C3–C17); 13.0 (C18).

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2955, 2915, 2870, 2475, 1461, 1419, 1379, 1340, 1223, 1101, 1000, 951, 831, 789, 742, 676.

Б. $\text{K}[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{N}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_3]$. Навеску $\text{KB}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3$ (100 мг, 577 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и растворяли в ДМФА (10 мл), после чего добавляли мелкоизмельченный гидроксид калия (323 мг, 5770 ммоль) и избыток 1-октодецил бромида (962 мг, 2885 ммоль). Реакционную смесь оставляли на 2 сут при комнатной температуре при постоянном перемешивании в атмосфере азота. Далее растворитель отгоняли на роторном испарителе и сушили вещество под глубоким вакуумом в течение 1.5 ч. Полученную смесь обрабатывали на УЗ-ванне в течение 30 мин с ацетонитрилом (10 мл), органическую фракцию упаривали на роторном испарителе и пропускали через хроматографическую колонку с последовательным добавлением элюентов: петролейного эфира (20 мл), смеси петролейного эфира и дихлорметана в соотношении 1 : 1 (20 мл), ацетонитрила. Ацетонитрильную фракцию упаривали на роторном испарителе и сушили вещество под глубоким вакуумом в течение 1 ч. Выход 65%.

Для $\text{C}_{54}\text{H}_{120}\text{KB}_{10}\text{N}$ рассчитано, %: С 69.68; Н 12.99; N 1.50. Найдено, %: С 69.47; Н 12.84; N 1.47.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (ДМСО-d6, δ , ppm): –2.1 (d, 1B); –5.6 (m, 2B); –26.0 (d, 4B); –31.4 (d, 3B);

^1H ЯМР-спектр (ДМСО-d6, δ , ppm): 2.91 (m, 6H, NCH_2); 1.46 (m, 6H, NCH_2CH_2); 1.26 (m, 90H,

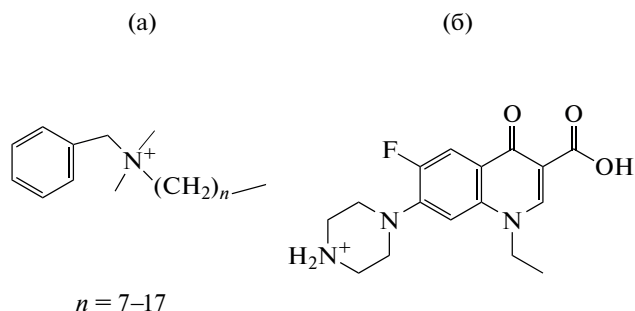


Рис. 1. Катион бензалкония (а) и протонированная форма норфлоксацина (б).

$\text{C3H}_2\text{—C17H}_2$); 0.88 (t, 9H, $J = 7.25$, CH_3); 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9).

^{13}C ЯМР-спектр (DMSO-d_6 , δ , ppm): 62.0 (C1); 32.5 (C2); 30.3, 30.2, 29.9, 29.7, 27.7, 24.6, 23.8 (C3–C17); 14.5 (C18).

ИК-спектр (KBr , ν , cm^{-1}): 2985, 2906, 2844, 2465, 1502, 1486, 1396, 1344, 1285, 1152, 995, 923, 874, 763, 723, 686.

Изготовление ИСЭ с пластифицированными ПВХ-мембранами. Для получения пластифициро-

ванных ПВХ-мембран использовали ранее разработанную методику [21]. Точную навеску ЭАВ сначала растворяли в пластификаторе – дибутилфталате, а затем смешивали с заранее приготовленным раствором ПВХ в ТГФ. Полученную смесь тщательно перемешивали и переносили в стеклянное кольцо с внутренним диаметром 28 мм, расположенное на гладкой стеклянной поверхности. Сверху кольцо накрывали слоем 5 мм фильтровальной бумаги, которую придавливали свинцовым грузом (для равномерного испарения ТГФ с поверхности). После испарения ТГФ в термостате при 32°C в течение 48 ч мембрану выдерживали под вакуумом в течение 60 мин. В итоге получали прозрачную полимерную пленку со средней толщиной ~ 0.3 мм. Далее из нее вырезали диски диаметром 9.5 мм, которые помещали в стандартный корпус электрода фирмы Philips IS 561. Перед работой изготовленный сенсор выдерживали в 1×10^{-4} М растворе измеряемого вещества в течение 15–30 мин.

Методы анализа и аппаратура. Потенциометрические измерения проводили с помощью рН/ион-анализатора Radelkis OP-300, используя гальваническую цепь следующего вида:

Ag/AgCl	3 М KCl, AgCl _(насыщ)	Исследуемый раствор	Мембрана	Внутренний раствор сравнения	AgCl/Ag
---------	-------------------------------------	------------------------	----------	---------------------------------	---------

В качестве внутреннего раствора сравнения использовали 1×10^{-4} М раствор бромида тетрабутиламмония, выбранный с учетом достаточно низкой энергии гидратации катиона тетрабутиламмония. Внешним электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод Radelkis OP-0820. Электродную функцию регистрировали в диапазоне 1×10^{-8} – 1×10^{-1} М с использованием свежеприготовленных растворов, начиная с растворов с меньшей концентрацией аниона. Электродный потенциал фиксировали как среднеарифметическое из трех значений, различающихся не более чем на 0.5 мВ. Исследуемые растворы перемешивали при помощи магнитной мешалки. Температура в процессе измерений составляла $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Элементный анализ ЭАВ на содержание углерода и водорода выполняли на автоматическом газоанализаторе CHNS_3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). ИК-спектры получали на ИК-фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-02 в диапазоне $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили диспергированием исследуемого вещества в вазелиновом или фторированном масле Fluorolube. Спектры ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{13}C растворов ЭАВ в ДМСО записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соот-

ветственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Применение антимикробных препаратов является необходимостью не только в медицине, но и в ветеринарии, промышленности, сельском хозяйстве, при уборке помещений и так далее. Однако не все используемые на сегодняшний день соединения являются биоразлагаемыми, поэтому актуальным остается вопрос контроля накопления веществ в почве и воде. Одни из самых распространенных неразлагаемых соединений – четвертичные аммониевые соли, например бензалкония хлорид и синтетические антибиотики, такие как фторхинолоны (рис. 1).

Исследования прошлых лет показали, что липофильные ионные ассоциаты являются перспективными электродно-активными веществами при создании ИСЭ для детектирования биологически активных ионов. В связи с этим нами были синтезированы производные *клозо*-декаборатного аниона, которые использовали как ЭАВ для ПВХ-мембран. Сенсор, содержащий

Таблица 1. Зависимость потенциометрических характеристик ИСЭ от концентрационного содержания ЭАВ в фазе мембраны

Состав мембраны, мас. %			$c_{\text{мин}}$, М	s , мВ/декада	Линейный концентрационный диапазон отклика, М	Дрейф потенциала, мВ/ч
ЭАВ	ПВХ	ДФБ				
ЭАВ Cs[2-B ₁₀ H ₉ S(<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇) ₂] (Сенсор А)						
1.0	29.0	70.0	$\sim 1 \times 10^{-8}$	56.4	$3 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	±2–4
1.2	29.0	69.8	1×10^{-7}	55.0	$2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	±0.2
1.5	29.0	69.5	3×10^{-7}	54.3	$5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	±0.1
ЭАВ K[1-B ₁₀ H ₉ N(<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇) ₃] (Сенсор Б)						
1.2	29.0	69.8	$\sim 6 \times 10^{-8}$	57.8	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	±2–4
1.4	29.0	69.6	8×10^{-8}	56.3	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	±0.2
1.6	29.0	69.4	3×10^{-7}	55.2	$5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	±0.1

Cs[2-B₁₀H₉S(*n*-C₁₈H₃₇)₂] (сенсор А), селективно определяет бензалконий хлорид, а сенсор с K[1-B₁₀H₉N(*n*-C₁₈H₃₇)₃] в качестве ЭАВ (сенсор Б) – протонированную форму норфлоксацина – антибиотика класса фторхинолонов.

Классическая полимерная мембрана ИСЭ представляет собой трехкомпонентную композицию ЭАВ–пластификатор–полимерная матрица, свойства которой в значительной степени зависят от природы и соотношения мембранообразующих компонентов. При этом электроаналитические параметры сенсоров на основе ионных ассоциатов существенно зависят как от содержания ЭАВ, так и от природы пластификатора в фазе мембраны. Ранее было показано, что применение пластификаторов с более низкой диэлектрической проницаемостью повышает чувствительность сенсора, поэтому в данной работе в качестве пластификатора мы использовали дибутилфталат ($\epsilon_f = 6.4$) [22]. Селективность потенциометрического отклика сенсоров, как правило, определяется энергией гидратации (сольватации) определяемого аниона и специфичностью его взаимодействия с центром связывания [23]. Поэтому основное внимание при разработке нового ИСЭ нами было уделено вопросу оптимизации состава ион-чувствительной ПВХ-мембраны.

Выбор концентрации ЭАВ

В результате изучения зависимости потенциометрического отклика изготовленных ИСЭ на основе ПВХ-мембраны, пластифицированной ДБФ и содержащей разные количества ЭАВ, было установлено, что сенсор А, содержащий в фазе мембраны 1.2 мас. % ЭАВ, показывает наилучшие результаты по отношению к иону бензалкония. Сенсор Б, в свою очередь, демонстрирует наилучшие

характеристики по отношению к протонированной форме норфлоксацина при 1.4 мас. % (табл. 1).

При увеличении содержания ЭАВ в полимерной композиции наблюдается ухудшение нижнего предела обнаружения ($c_{\text{мин}}$), это можно объяснить ростом активности потенциалопределяющего аниона в поверхностном мембранном слое относительно водного раствора. При уменьшении содержания ЭАВ в полимерной композиции наблюдается нестабильность регистрируемого потенциала. Последнее, вероятно, связано с уменьшением ионообменных центров в фазе мембраны.

Оптимизированные мембраны сенсоров А и Б имеют нерстовский отклик и сопоставимые угловые коэффициенты (крутизна s), рис. 2. Нижний предел обнаружения составляет 2×10^{-7} М для сенсора А и 1×10^{-7} М для сенсора Б, что вполне соответствует чувствительности прочих методов измерения при анализе загрязнений водоемов и почв. Широкий линейный концентрационный диапазон отклика и низкий дрейф потенциала позволяют проводить экспресс-тестирование в полевых условиях, что снижает трудоемкость при проведении мониторинга окружающей среды.

На рис. 3 представлена диаграмма, характеризующая коэффициенты потенциометрической селективности, рассчитанные для изученных мембранных систем с наилучшими электродными характеристиками методом смешанных растворов [24]. Видно, что исследуемые электроды проявляют избирательность по отношению к анализируемому веществу. При этом $\lg K_{i,j}^{\text{пот}}$ не имеет критических отклонений вне зависимости от применяемого ЭАВ для неорганических ионов, для органических соединений сенсор с K[1-B₁₀H₉N(*n*-C₁₈H₃₇)₃] в составе является более селективным, что может быть

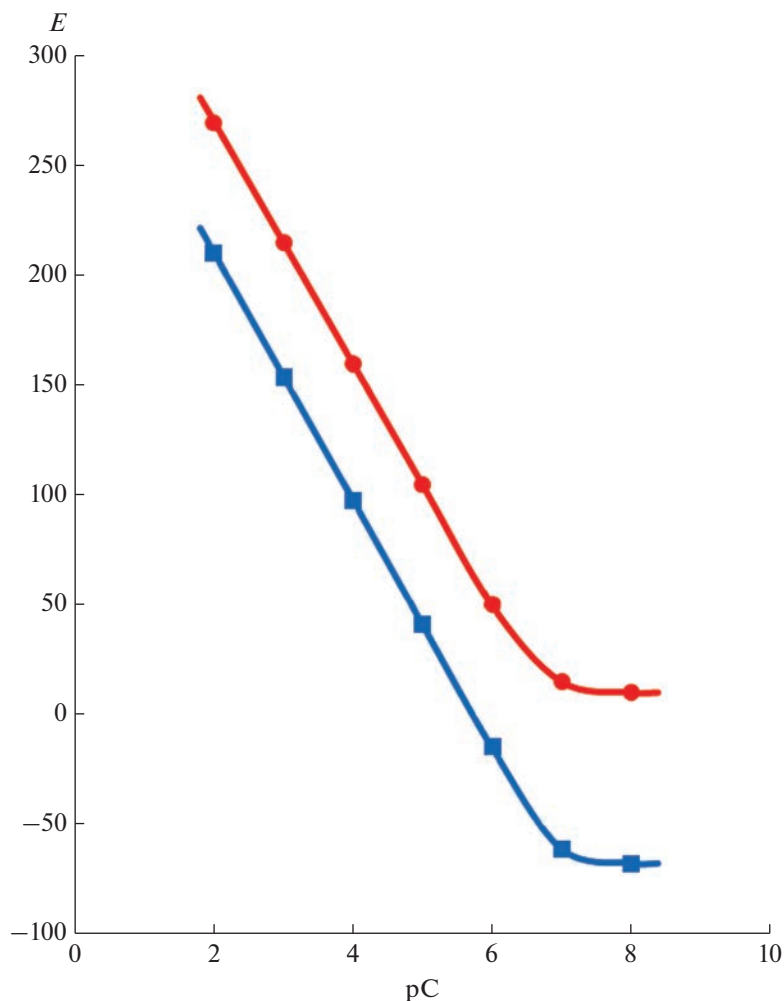


Рис. 2. Электродные функции ИСЭ на основе ПВХ-мембран: красная линия — для сенсора А при определении ионов бензалкония, синяя — для сенсора Б при определении ионов протонированной формы норфлоксацина.

связано с большей липофильностью аммониевого производного за счет трех октодецильных групп.

Зависимость потенциометрического отклика от pH исследуемого водного раствора

Для оценки рабочего pH-диапазона изготовленных сенсоров с оптимальным составом мембраны были получены зависимости электродного потенциала в 1×10^{-3} М растворах измеряемых веществ в интервале pH от 2 до 9. Из рис. 4 видно, что потенциометрический отклик для сенсора А практически не зависит от pH исследуемого раствора в интервале pH 4.2–7.8. Для сенсора Б диапазон измерений немного сокращается — pH 4.8–7.7.

Водные растворы бензалкония хлорида и норфлоксацина гидрохлорида имеют pH от 6 до 8. Полученные значения позволяют проводить измерения без предварительной пробоподготовки. Тем не

менее для повышения точности измерений рекомендуется проводить измерения в фосфатном буфере при pH 6, что соответствует наибольшей активности ионов измеряемых веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании совокупности полученных данных можно заключить, что разработанные ИСЭ, содержащие $\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ и $\text{K}[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{N}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_3]$ в качестве ЭАВ и селективные по отношению к бензалконию и протонированной форме норфлоксацина соответственно, характеризуются высокой чувствительностью в присутствии ряда как неорганических, так и органических катионов в широком интервале pH водного раствора. Разработанные электроды могут быть рекомендованы для экспресс-анализа водоемов и водных вытяжек почв.

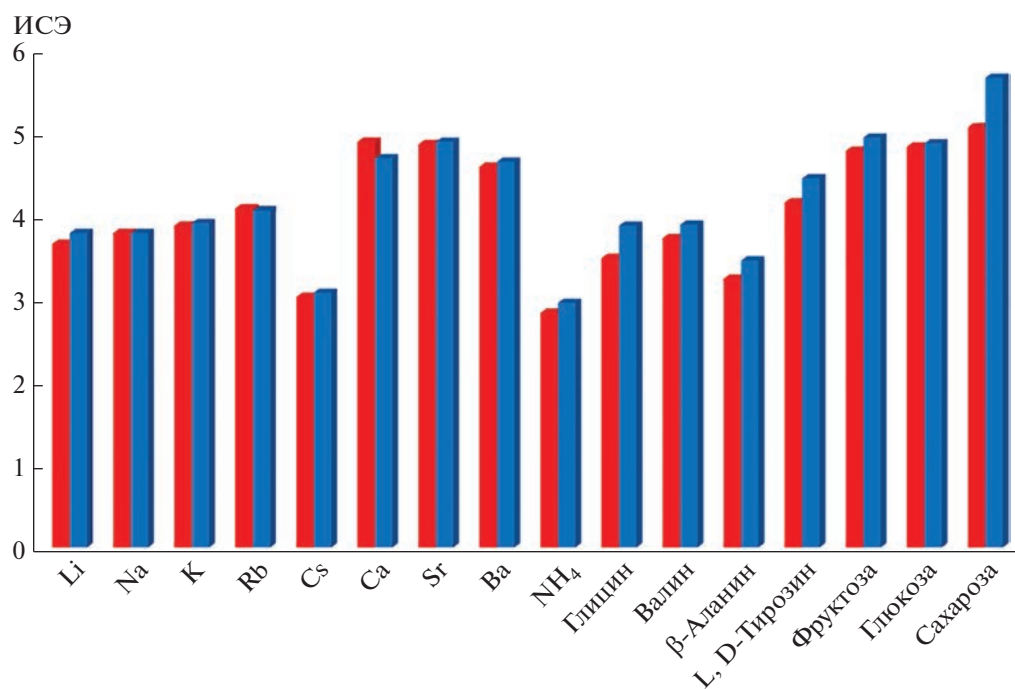


Рис. 3. Коэффициенты потенциометрической селективности ИСЭ на основе ПВХ-мембран: сенсор А (красный), сенсор Б (синий).

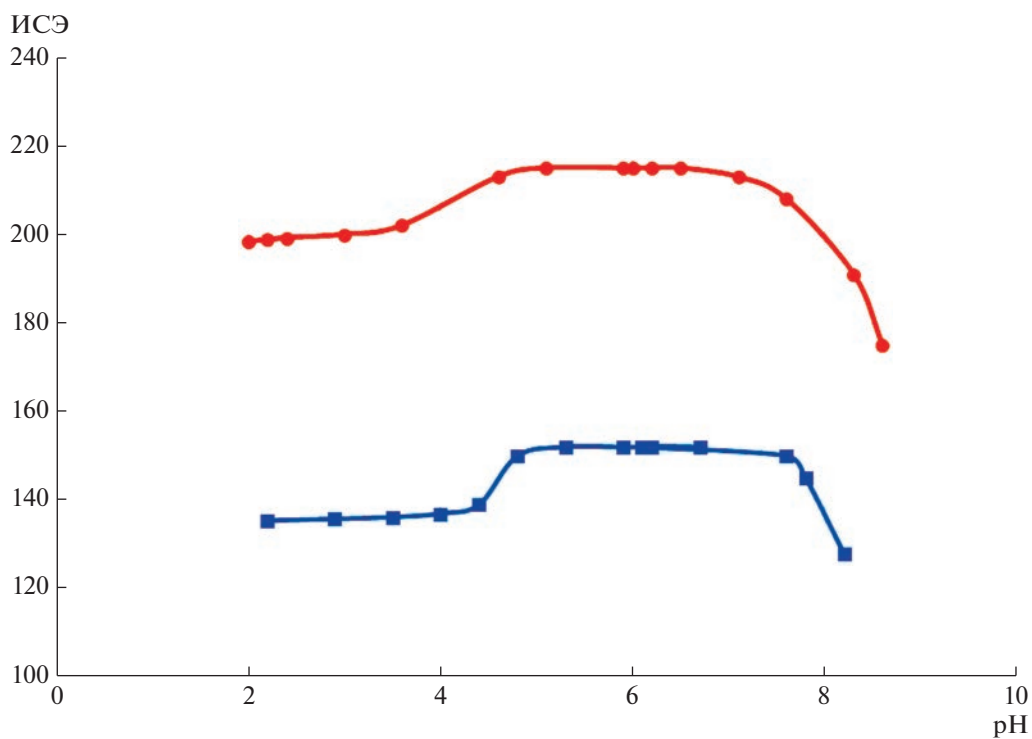


Рис. 4. Зависимость потенциометрического отклика ИСЭ от pH водного раствора, содержащего 1×10^{-3} М определяемого вещества, красный – сенсор А, синий – сенсор Б.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и Совета по грантам Президента РФ в рамках проекта МК-207.2022.1.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang C., Tezel U., Li K. et al. // Water Res. 2011. V. 45. № 3. P. 1238.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.037>
2. Barber O.W., Hartmann E.M. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2022. V. 52. № 15. P. 2691.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1889284>
3. Domnina Yu.M., Suslov V.V., Kedik S.A. et al. // Drug development & registration. 2020. V. 9. № 4. P. 121.
<https://doi.org/10.33380/2305-2066-2020-9-4-121-127>
4. Kümmerer K., Eitel A., Braun U. et al. // J. Chromatogr. A. 1997. V. 774. № 1–2. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00242-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00242-2)
5. Ul'yanovskii N., Kosyakov D.S., Shavrina I. // Масс-спектрометрия. 2022. Т. 16. № 1.
<https://doi.org/10.25703/MS.2021.59.36.002>
6. Ly N.H., Nguyen P., Son S.J. et al. // Bull. Korean. Chem. Soc. 2022. V. 43. № 2. P. 246.
<https://doi.org/10.1002/bkcs.12441>
7. Schubert S. // Prävention und Gesundheitsförderung. 2014. V. 9. № 3. P. 171.
<https://doi.org/10.1007/s11553-014-0457-y>
8. Von Ah S., Stephan R., Zurfluh K. et al. // Schweiz Arch Tierheilkd. 2019. V. 161. № 6. P. 387.
<https://doi.org/10.17236/sat00211>
9. Bloem E., Albiñ A., Elving J. et al. // Sci. Total Environ. 2017. V. 607–608. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.274>
10. Domes C., Domes R., Popp J. et al. // Anal. Chem. 2017. V. 89. № 18. P. 9997.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02422>
11. Ratsak C., Guhl B., Zühlke S. et al. // Environ. Sci. Eur. 2013. V. 25. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.1186/2190-4715-25-7>
12. Abdullina S.G., Serebriannikova E.A. // Medical Pharmaceutical J. "Pulse". 2022. P. 17.
<https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2022-24-6-17-22>
13. Kubasov A.S., Turishev E.S., Kopytin A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 514. P. 119992.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119992>
14. Zdrachek E., Bakker E. // Anal. Chem. 2019. V. 91. № 1. P. 2.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04681>
15. Turyshev E.S., Shpigun L.K., Kopytin A.V. et al. // Austin. J. Anal. Pharm. Chem. 2023. V. 10. № 1. P. 1154.
<https://doi.org/10.26420/austinjanalpharmchem.2023.1154>
16. Zhizhin K.Yu., Turyshev E.S., Kopytin A.V. et al. // Nanosystems: Phys. Chem. Mathem. 2022. V. 13. № 6. P. 688.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-6-688-697>
17. Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119589.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
18. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Inorganics (Basel). 2022. V. 10. № 11. P. 196.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110196>
19. Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119589.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
20. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1776.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601106>
21. Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y. et al. // Talanta. 2022. V. 241. P. 123239.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239>
22. Kopytin A., Turyshev E., Madraimov M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 1. P. 10.
23. Schaller U., Bakker E., Pretsch E. // Anal. Chem. 1995. V. 67. № 18. P. 3123.
<https://doi.org/10.1021/ac00114a005>
24. Buck R.P., Lindner E. // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. № 12. P. 2527.
<https://doi.org/10.1351/pac199466122527>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.774.2+546.824-31+661.882.23-14+677.042.41

ЭПОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ И ИХ УФ-ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2023 г. Л. А. Полевой^а, И. В. Колесник^б, Г. П. Копица^{с, д}, М. В. Голикова^а, Н. В. Цвигун^е,
Т. В. Хамова^с, А. В. Сергеева^г, Ю. Е. Горшкова^г, Д. А. Санджиева^{г, и},
Б. В. Убушаева^{г, и}, А. Е. Баранчиков^{а, *}, В. К. Иванов^{а, б}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^дПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
НИИЦ “Курчатовский институт”, мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, 188300 Россия

^еИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова,
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

^гИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

^иОбъединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^бРоссийский государственный университет нефти и газа (НИУ)
им. И.М. Губкина, Ленинский пр-т, 65/1, Москва, 119991 Россия

^иИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Предложен новый метод синтеза аэрогелей на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, основанный на гидролизе смешанных растворов тетраоксида титана и нитрата алюминия в присутствии оксида пропилена с последующей сверхкритической сушкой образующихся гелей. Полученные аэрогели характеризуются высокой удельной поверхностью (140–500 м²/г) и высокой удельной пористостью (1.7–2.7 см³/г). Термическая обработка аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ при температурах до 600°C не приводит к кристаллизации диоксида титана, тогда как формирование кристаллического анатаза в аэрогелях на основе индивидуального TiO_2 наблюдается уже при температуре 450°C. С использованием стандартизированной методики ISO 24443-2016 определены значения солнцезащитного фактора SPF полученных материалов, которые оказались сопоставимы с характеристиками коммерческого неорганического УФ-фильтра на основе TiO_2 (Kronos 1171). При этом фотокаталитическая активность аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ оказалась ниже аналогичной характеристики коммерческого УФ-фильтра на основе диоксида титана более чем в 120 раз. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ в качестве компонента солнцезащитных средств.

Ключевые слова: оксид титана, оксид алюминия, композиты, аэрогели

DOI: 10.31857/S0044457X23601505, **EDN:** XENVOW

ВВЕДЕНИЕ

Солнечное излучение необходимо для поддержания здоровья человека, однако длительное воздействие солнечных лучей может привести к негативным последствиям за счет воздействия ультрафиолетового излучения УФ-А (320–400 нм) и

УФ-В (290–320 нм) диапазонов, которое вызывает солнечные ожоги, повреждение клеток кожи и даже онкологические заболевания [1, 2]. Для защиты кожи от негативного действия ультрафиолетового излучения традиционно используют солнцезащитные кремы, в состав которых входят УФ-фильтры: органические или неорганические

вещества, поглощающие УФ-излучение. Органические УФ-фильтры обладают высокими значениями солнцезащитного фактора (SPF) и фактора защиты от излучения УФ-А диапазона (UVAPF) [3], однако они склонны к деградации под действием УФ-излучения, что приводит к снижению их фотопротекторной активности [4, 5]. Кроме того, в результате фотодегradации органических соединений могут образовываться реакционноспособные соединения, способные оказывать негативное влияние на кожу, в частности, вызывать фотоаллергический контактный дерматит [6, 7].

Удачной альтернативой органическим УФ-фильтрам являются некоторые неорганические высокодисперсные материалы и наноматериалы (TiO_2 и ZnO), которые, обеспечивая эффективное поглощение УФ-излучения, характеризуются высокой химической устойчивостью и сохраняют свои фотопротекторные свойства в течение длительного времени [8–10]. Существенным недостатком неорганических УФ-фильтров, в частности диоксида титана, является его высокая фотокаталитическая активность [11] и ассоциированная с ней фотоцитотоксичность [12]. Например, ультрафиолетовое облучение (УФ-А) кератиноцитов человека в присутствии высокодисперсного диоксида титана (анатаз) вызывало снижение их жизнеспособности в результате окислительного стресса и повреждение клеточных мембран [12].

Таким образом, в составе солнцезащитных средств с точки зрения безопасности для здоровья кожи необходимо использовать неорганические УФ-фильтры с пониженной фотокаталитической активностью.

Низкая фотокаталитическая активность характерна в первую очередь для материалов на основе аморфного диоксида титана [13]. Снижения фотокаталитической активности кристаллического диоксида титана можно также добиться за счет нанесения на его поверхность диэлектрических материалов, например оксида или гидроксида алюминия, которые дополнительно выступают в качестве адсорбентов и матирующих компонентов, улучшающих потребительские характеристики косметических солнцезащитных средств [14, 15].

В качестве перспективных УФ-фильтров могут рассматриваться неорганические аэрогели. Недавно была продемонстрирована возможность использования оксидных аэрогелей (на основе SiO_2) в качестве матирующего компонента косметических средств [16]. При этом матирующий эффект полученных композиций значительно превышал аналогичную характеристику для составов на основе традиционных минеральных добавок (перлита и талька). Аналогичные данные были получены и для двухкомпонентных аэрогелей SiO_2 – TiO_2 , которые дополнительно продемонстрировали высокие значения солн-

цезащитных характеристик (SPF и UVAPF), сопоставимые с коммерческими УФ-фильтрами на основе диоксида титана, а также крайне низкую фотокаталитическую активность [17].

Необходимо подчеркнуть, что оксидные аэрогели, получаемые золь-гель методом, характеризуются высокими значениями удельной поверхности (порядка сотен $\text{м}^2/\text{г}$), удельной пористости (порядка нескольких $\text{см}^3/\text{г}$) и ультрамалым размером частиц (порядка нескольких нм) [18–21], что обеспечивает их высокую сорбционную емкость по отношению к компонентам косметических композиций, а также необходимые реологические свойства и потребительские характеристики косметической продукции [22]. Кроме того, аэрогели на основе диоксида титана, получаемые методом сушки в сверхкритическом диоксиде углерода, содержат аморфный диоксид титана [23], для которого характерна низкая фотокаталитическая активность [13].

К настоящему времени разработан ряд методов получения аэрогелей на основе диоксида титана, в том числе двухкомпонентных, большинство из которых основано на контролируемом гидролизе соответствующих алкоксидов в спиртовых растворах [24–30]. В то же время получение таким методом высокодисперсных и химически однородных неорганических материалов сопряжено с определенными трудностями, связанными с крайне высокой реакционной способностью, а также существенно различающейся скоростью гидролиза алкоксидов различных металлов [31]. Альтернативным подходом к получению индивидуальных и смешанных аэрогелей оксидов металлов служит так называемый эпоксидный метод, основанный на контролируемом гидролизе неорганических солей в водных растворах в присутствии органических эпоксидов [23, 32–39].

В настоящей работе разработан метод получения аэрогелей на основе Al_2O_3 – TiO_2 с использованием эпоксид-индуцированного гелеобразования, а также анализ солнцезащитных характеристик и фотокаталитической активности полученных высокодисперсных материалов как перспективных УФ-фильтров для солнцезащитных косметических композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез аэрогелей Al_2O_3 – TiO_2 . В качестве исходных реагентов использовали тетрахлорид титана TiCl_4 (х. ч., Химмед), нонагидрат нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., Химмед), диметилформамид (ДМФА, х. ч., Химмед), изопропанол (ч. д. а., Химмед). Химический состав $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ уточняли методом термогравиметрического анализа.

Методика синтеза аэрогеля с номинальным составом $(\text{TiO}_2)_{0,2}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}$ описана ниже. К 20 мл

ДМФА при постоянном перемешивании (400 об/мин) медленно добавляли 0.20 мл TiCl_4 . Через 5 мин к полученному раствору последовательно добавляли 1.00 мл дистиллированной воды и нонагидрат нитрата алюминия для получения смеси, в которой мольное отношение $\text{Ti} : \text{Al}$ составило 1 : 4. После 5 мин перемешивания к смеси добавили 7.00 мл 1,2-пропиленоксида ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O} : \text{M}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}$) составило около 7 : 10 : 1. Через 10 мин после добавления 1,2-пропиленоксида наблюдали гелирование реакционной смеси. Гель остаривали в маточном растворе при комнатной температуре в течение 24 ч, затем трижды промывали изопропанолом, замену растворителя проводили раз в сутки.

Сверхкритическую сушку гелей проводили в диоксиде углерода с использованием установки, состоящей из насоса высокого давления для CO_2 Supercritical 24 (SSI, США), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Goregulator, Waters, США). Гель промывали жидким CO_2 в течение 2 ч при температуре 20°C и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°C и продолжали промывку при том же давлении в течение 2–2.5 ч. Затем постепенно (в течение 30–40 мин) снижали давление в нагретом автоклаве до атмосферного, после чего автоклав охлаждали и вскрывали.

Описанную методику использовали для получения аэрогелей $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$ и 1.0). В ходе всех синтезов суммарное мольное содержание металлов (титана и/или алюминия) в реакционной смеси было одинаковым. Далее образцы аэрогелей обозначены АТх, где x отвечает номинальному мольному процентному содержанию титана (0, 10, 20, 50, 100).

Полученные аэрогели отжигали на воздухе в муфельной печи СНОЛ при температуре 600°C в течение 2 ч, скорость нагрева до температуры изотермической выдержки составляла 3 град/мин. После отжига образцы остужали с печью.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Miniflex600 (CuK_α -излучение, геометрия Брегга–Брентано) в диапазоне углов 10° – 70° с шагом 0.02° и выдержкой 0.3 с/шаг.

Термический анализ образцов проводили с помощью ТГА/ДСК/ДТА-анализатора TA Instruments SDT Q-600 в режиме нагрева до 1000°C (10 град/мин) в токе воздуха (250 мл/мин).

Анализ текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 1200e. Перед измерениями образцы дегазировали (при 120°C для исходных аэрогелей и при 200°C для аэрогелей после их термической обработки) в

вакууме в течение 15–17 ч. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) определяли с использованием модели Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота 0.07–0.25. Применимость модели БЭТ оценивали по критериям Рукерола [40]. Удельный объем пор определяли при парциальном давлении азота 0.995. Расчет распределения пор по размерам проводили анализом десорбционных ветвей полных изотерм адсорбции–десорбции в диапазоне парциальных давлений азота 0.01–0.99 с использованием модели Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ).

Анализ методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) проводили на установке Xeuss 3.0 SAXS/WAXS (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия) с использованием микрофокусного генератора рентгеновского излучения GeniX^{3D} (CuK_α -излучение) в режиме 30 Вт/30 мкм и подвижного детектора Eiger2 R 1M. Использование двух расстояний образец–детектор (400 и 4500 мм) позволило измерить интенсивность рассеяния рентгеновского излучения $I(q)$ в диапазоне переданных импульсов $3 \times 10^{-3} < q < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$. Измерения проводили в вакууме при комнатной температуре.

Анализ методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили с использованием электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40, оснащенного энергодисперсионным детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм²) при ускоряющем напряжении 1 кВ (получение изображений в отраженных и обратно-рассеянных электронах) или 20 кВ (проведение рентгено-спектрального микроанализа, РСМА).

ИК-спектры образцов в смеси с KBr регистрировали с помощью спектрометров Shimadzu IRAffinity-1 и ФСМ-2202 с использованием приставки диффузного отражения.

Спектры диффузного отражения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000, снабженного интегрирующей сферой Micropack ISP-50-8-R-GT диаметром 50 мм. В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу НРХ-2000 мощностью 50 Вт, в качестве эталона белого использовали стандартный образец сульфата бария (Ocean Optics).

Анализ фотокаталитической активности и фотопротекторных свойств. Для оценки фотокаталитической активности применяли модельную реакцию фоторазложения красителя кристаллического фиолетового. Навеску (1.5 мг) анализируемого порошка смешивали с 2 мл дистиллированной воды, смесь гомогенизировали с использованием ультразвуковой бани в течение 1 мин, после чего дополнительно перемешивали в течение 15 мин на магнитной мешалке (200 об/мин). Полученную суспензию помещали в кювету из полиметилметакрилата с

Таблица 1. Химический состав, продолжительность гелирования и объемная усадка гелей, полученных из реакционных смесей с различным мольным соотношением алюминия и титана

Образец	Номинальное мольное отношение Ti : Al	Мольное отношение Ti : Al по данным РСМА	$\tau_{\text{гел}}$, мин	Объемная усадка гелей при остаривании, %
AT0	0 : 1	—	1500	12
AT10	0.11 : 1	0.16 : 1	900	15
AT20	0.25 : 1	0.28 : 1	300	16
AT50	1.00 : 1	1.87 : 1	15	20
AT100	1 : 0	—	0.1	25

длиной оптического пути 10 мм, которую устанавливали в ячейку спектрометра Ocean Optics QE65000. В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу НРХ-2000. После регистрации спектра суспензии к ней добавляли 40 мкл водного раствора кристаллического фиолетового с концентрацией 400 мг/л. Для установления адсорбционного равновесия смесь выдерживали в темноте в течение 45 мин, после чего включали источник излучения и регистрировали спектры поглощения каждую минуту.

Оценку значений солнцезащитных факторов SPF и UVAPF проводили согласно рекомендациям ГОСТ ISO 24443-2016. Перед проведением анализа навеску анализируемого материала смешивали с раствором додецилсульфата натрия в смеси воды и глицерина. Анализ методом спектроскопии диффузного отражения образцов, нанесенных на подложку из медицинского скотча 3М, проводили в диапазоне 290–400 нм с помощью спектрометра Perkin Elmer Lambda 950, снабженного интегрирующей сферой Micropack диаметром 150 мм. Для корректного определения значений UVAPF образцы подвергали облучению в камере ATLAS Suntest CPS+, имитирующей солнечное излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе предварительных экспериментов были осуществлены попытки получения гелей диоксида титана гидролизом тетрахлорида титана в присутствии 1,2-пропиленоксида с использованием в качестве растворителя алифатического спирта (метанола или изопропанола) [23]. При добавлении 1,2-пропиленоксида к реакционным смесям, полученным смешением TiCl_4 , спирта и воды (мольное соотношение реагентов составляло 1 : 60 : 6), раствор нагревался и закипал, при этом происходило мгновенное образование осадка гидратированного диоксида титана. Такой результат связан, во-первых, с низкими температурами кипения метанола и изопропанола (65 и 83°C), во-вторых, с крайне высокой склонностью тетрахлорида титана к гидролизу в присутствии растворителей с низким донорным числом ($D_N = 19$ и 20 для метанола и изопропанола, соответственно) [41–43].

Образование осадка диоксида титана делало получение аэрогелей невозможным в рамках данного метода.

В связи с этим в дальнейших экспериментах с целью замедления скорости гидролиза соединений титана в качестве растворителя на стадии гелирования был использован N,N-диметилформамид (ДМФА) ($D_N = 27$ [41], $t_{\text{кип}} = 153^\circ\text{C}$ [41]), который при взаимодействии с тетрахлоридом титана образует устойчивые комплексы, имеющие характерную желтую окраску [44, 45]. Катионы алюминия также склонны к образованию координационных соединений с ДМФА [46, 47]. Проведение синтеза в ДМФА позволило получить монолитные гели из реакционных смесей с различными мольными соотношениями титана и алюминия. В табл. 1 приведены оценки продолжительности гелирования реакционных смесей, которое фиксировали по остановке вращения якоря магнитной мешалки.

Выраженная зависимость продолжительности гелирования от состава реакционной смеси, очевидно, связана с различной скоростью гидролиза координационных соединений алюминия и титана с ДМФА. К сожалению, в литературе отсутствуют соответствующие количественные оценки, однако косвенно различную скорость гидролиза таких комплексов подтверждают значения произведений растворимости оксидных соединений титана и алюминия, $p\text{PR}(\text{TiO}(\text{OH})_2) = 3.56$ [48] и $p\text{PR}(\text{Al}(\text{OH})_3) = -7.55$ [49]. Кроме того, скорость раскрытия эпоксидного цикла и скорость гидролиза зависят от концентрации хлорид-ионов [35, 50], которая определяется содержанием тетрахлорида титана в реакционной смеси.

В ходе остаривания гелей наблюдалась их усадка (табл. 1), при этом увеличение номинального содержания титана в реакционных смесях приводило к получению гелей, более подверженных усадке. Данное явление, вероятно, связано с более эффективным протеканием процессов оксоляции в гидроксо соединениях титана по сравнению с аналогичными соединениями алюминия.

В результате сверхкритической сушки в диоксиде углерода были получены непрозрачные хрупкие

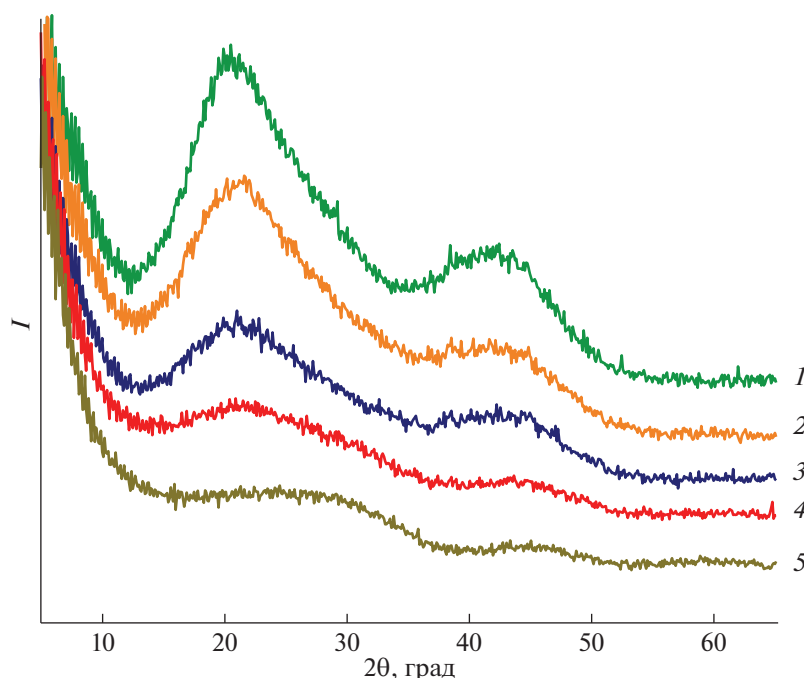


Рис. 1. Дифрактограммы неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$: AT0 (1), AT10 (2), AT20 (3), AT50 (4), AT100 (5).

аэрогели белого цвета. Согласно данным РФА, все полученные аэрогели являлись рентгеноаморфными (рис. 1).

Положение широких гало, присутствующих на дифрактограммах образцов, существенно зависит от номинального состава аэрогелей. Положение гало на дифрактограмме аэрогеля, не содержащего титана, свидетельствует о наличии в нем структурного мотива, характерного для гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) [51]. Напротив, положение гало на дифрактограмме аэрогеля TiO_2 указывает на близость его локального строения к структуре анатаза, что характерно для аморфных материалов на основе TiO_2 , получаемых золь-гель методом [23].

На рис. 2 приведены результаты анализа аэрогелей методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полные изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к типу IIb по классификации IUPAC [52], характерному для мезопористых материалов с открытой пористой структурой. Отметим, что величины парциального давления азота, при которых наблюдается смыкание адсорбционных и десорбционных ветвей гистерезиса, превышают 0.5, что указывает на присутствие в образцах мезопор достаточно большого размера. Математическая обработка адсорбционных данных в рамках модели БДХ позволила построить для полученных аэрогелей распределения пор по размерам (рис. 2б). Из рис. 2б следует, что для всех образцов указанные распределения являются бимодальными, на них присутствуют

максимумы в области малых размеров, указывающие на наличие микропор, а также широкие максимумы при 10–30 нм, относящиеся к мезопорам. Отметим, что увеличение номинального содержания титана в аэрогелях приводит к увеличению в их структуре доли микропор. Данный результат, вероятно, обусловлен существенно меньшей продолжительностью гелирования реакционных смесей с высоким содержанием тетрахлорида титана (табл. 1), что приводит к образованию сетки геля, состоящей из меньших по размеру частиц и разделяющих их пор. Указанный вывод подтверждается результатами определения удельной поверхности аэрогелей (табл. 2) – с увеличением номинального содержания титана наблюдается примерно трехкратное увеличение удельной поверхности аэрогелей (от ~140 до ~400 $\text{м}^2/\text{г}$). Аналогичный эффект увеличения удельной поверхности аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ при увеличении номинального содержания титана в реакционной смеси наблюдали ранее для материалов, полученных согелированием хлорида алюминия и тетра-втор-бутоксид титана [53].

Анализ характера изменения распределений пор по размерам в зависимости от химического состава пористых материалов (рис. 2б) показывает, что увеличение содержания диоксида титана в аэрогелях приводит к увеличению удельного объема микропор (табл. 2), о чем можно судить по t -кривым. В свою очередь, распределение мезопор по размерам (рис. 2) и удельный объем мезопор практически не зависят от химического состава матери-

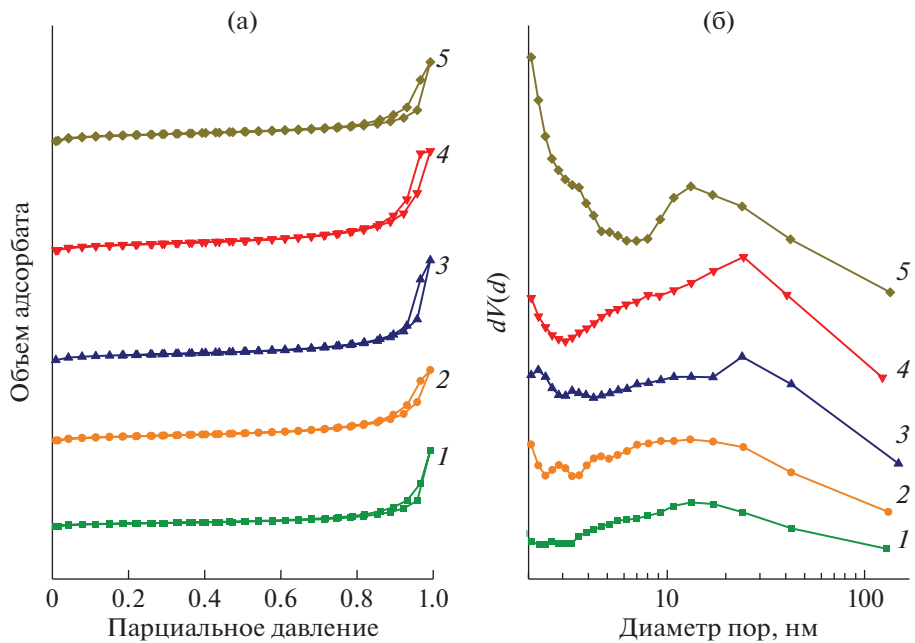


Рис. 2. Полные изотермы адсорбции–десорбции азота для неотожженных аэрогелей (а), распределения пор по размерам $dV(d)$, полученные в рамках модели БДХ для неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (б): АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4), АТ100 (5).

алов. Результаты РЭМ в целом соответствуют данным низкотемпературной адсорбции азота и указывают на мезопористую структуру полученных материалов.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости сечения малоуглового рассеяния рентгеновского излучения образцами аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. Характер рассеяния образцами аэрогелей не зависит от номинального соотношения металлов. В области малых переданных импульсов ($q < 0.25 \text{ \AA}^{-1}$) рассеяние типично для пористых систем, состоящих из случайно ориентированных несферических неоднородностей. Характер рассеяния в области больших переданных импульсов ($q > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$) указывает на наличие в материалах сферических неоднородностей (индивидуальных частиц или пор) ультрамалого размера ($\sim 1 \text{ нм}$). Анализ всей совокупности данных

малоуглового рассеяния рентгеновского излучения позволяет сделать вывод, что их обработка может быть корректно проведена в рамках обобщенной эмпирической модели Гинье [54]:

$$\frac{d \Sigma(q)}{d \Omega} = \begin{cases} \frac{G_2}{q^{s_2}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3 - s_2}\right), & q < q_{c_2}, \\ \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3 - s_1}\right), & q_{c_2} < q < q_{c_1}, \\ \frac{B}{q^n} + G_0 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g0}^2}{3}\right), & q > q_{c_1}, \end{cases} \quad (1)$$

где $(3 - s_1)$ и $(3 - s_2)$ – размерные факторы ($s_1 > s_2$); $R_{g1} = T/(12)^{1/2}$ и $R_{g2} = (W^2/12 + T^2/12)^{1/2}$ – радиусы гирации несферических рассеивающих неоднородностей ($R_{g1} < R_{g2}$); G_2 и G_1 – коэффициенты Гинье [54]; B – коэффициент, зависящий от локаль-

Таблица 2. Текстульные характеристики (удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$; удельный объем пор $V_{\text{уд}}$; средний диаметр пор d_p ; объем микропор $V_{\text{микро}}$; доля микропор) неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{уд}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_p, \text{ нм}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Доля микропор, об. %
АТ0	140	1.2	13	0.11	9
АТ10	240	1.14	13	0.28	25
АТ20	330	1.57	24	0.4	26
АТ50	380	1.6	24	0.46	29
АТ100	400	1.27	13	0.5	39

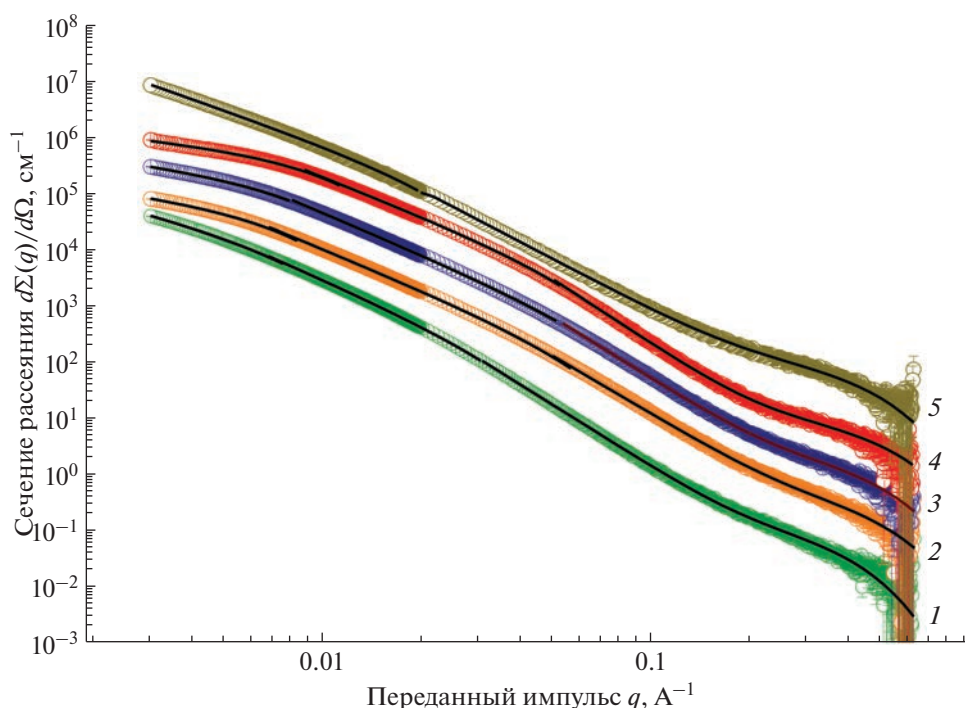


Рис. 3. Зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР от переданного импульса q для неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$: АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5). Для наглядности кривые 2, 3, 4 и 5 умножены на 20, 100, 500 и 2500 соответственно. Черные сплошные линии – результат описания данных по модели (1).

ной структуры рассеивающих неоднородностей [55]; T и W – толщина и ширина несферических неоднородностей.

В табл. 3 и на рис. 3 приведены результаты обработки данных МУРР по методу наименьших квадратов в рамках модели (1). Из приведенных в табл. 3 данных следует, что структура аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ включает в себя ультрамалые неоднородности размером 1–1.5 нм, а также пластинчатые структуры с характерной толщиной (T) 3–13 нм и шириной (W) от 40 нм. Природа указанных квазидвумерных структур не может быть установлена на основании имеющихся данных. В то же время известно, что структура гидроксидов алюминия является слоистой [18, 56]. Помимо этого, в выбранных синтетических условиях можно ожидать и формирования квазидвумерных структур

на основе титаноксидных соединений. Согласно литературным данным, тетрахлорид титана образует шестикоординированный комплекс с ДМФА [44, 45], в котором атомы хлора занимают экваториальные позиции, а молекулы ДМФА – аксиальные. При гидролизе комплексов с такой структурой и последующей конденсации продуктов гидролиза можно ожидать формирования двумерных структур, при этом молекулы ДМФА могут препятствовать их агрегации и образованию связей Ti--O--Ti между слоями. Формирование квазидвумерных структур в гелях, полученных из растворов тетрахлорида титана в ДМФА, наблюдали ранее [45].

Данные, приведенные в табл. 3, указывают, что поверхность аэрогелей характеризуется достаточно высокой фрактальной размерностью, $2.2 \leq D_s \leq 2.95$. Отметим, что материалы на основе

Таблица 3. Параметры мезоструктуры неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, полученные на основании анализа данных МУРР

Образец	s_2	$W, \text{\AA}$	s_1	$T, \text{\AA}$	D_s	$r_0 = (5/3)^{1/2} r_g, \text{\AA}$
АТ0	1.55 ± 0.02	431 ± 20	2.50 ± 0.01	55 ± 3	2.37 ± 0.01	6.9 ± 0.6
АТ10	0.81 ± 0.01	613 ± 31	2.41 ± 0.01	39 ± 2	2.59 ± 0.01	5.4 ± 0.4
АТ20	0.83 ± 0.01	526 ± 26	2.47 ± 0.01	29 ± 1.5	2.40 ± 0.01	5.5 ± 0.4
АТ50	0.63 ± 0.01	484 ± 24	2.31 ± 0.01	42 ± 2	2.20 ± 0.01	5.1 ± 0.4
АТ100	—	> 1150	2.03 ± 0.01	128 ± 6	2.95 ± 0.01	6.5 ± 0.5

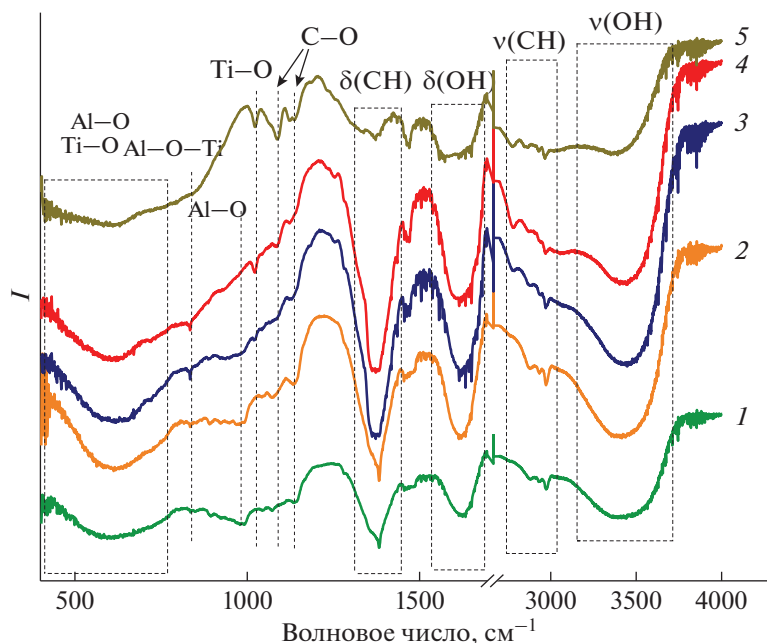


Рис. 4. ИК-спектры неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$: AT0 (1), AT10 (2), AT20 (3), AT50 (4), AT100 (5).

металлооксидных аэрогелей, получаемые золь-гель методом, зачастую обладают высокоразвитой поверхностью с выраженными фрактальными свойствами. Ранее были синтезированы аэрогели на основе индивидуальных оксидов алюминия и титана, характеризующиеся величинами D_s , близкими к полученным в настоящей работе (для Al_2O_3 – 2.6–2.9 [57], для TiO_2 – 2.8 [58]).

Анализ химического состава аэрогелей был проведен с использованием ИК-спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и термogravиметрии. На рис. 4 приведены ИК-спектры поглощения индивидуальных и двухкомпонентных аэрогелей на основе оксидов алюминия и титана. Отметим, что в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для ДМФА, что подтверждает полноту удаления растворителя, использовавшегося на стадии гелирования. Согласно полученным данным, все аэрогели содержат значительное количество адсорбированной воды, а также молекул изопропанола, который использовался в ходе промывки лиогелей. Это проявляется в наличии в спектрах всех исходных аэрогелей полос валентных и деформационных колебаний молекул воды и гидроксильных групп при 3200–3700 и 1550–1650 см^{-1} , а также полос валентных и деформационных колебаний связей C–H при 2850–2950 и 1440–1460 см^{-1} и связи C–O при 1070, 1120 см^{-1} [59]. Полоса поглощения при 1370–1380 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями связей C–H [44, 59, 60]. В спектрах аэрогелей с высоким содержанием алюминия присутствует полоса поглощения при

938 см^{-1} , характерная для связи Al–OH [61]. В спектрах образцов с высоким содержанием титана присутствуют слабые полосы поглощения при 1040 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям связей Ti–O–Ti [62]. В области 500–800 см^{-1} в спектрах всех аэрогелей присутствуют широкие полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей Ti–O и Al–O [62]. В ИК-спектрах двухкомпонентных аэрогелей также присутствуют характеристические полосы поглощения при 840 см^{-1} , отвечающие колебаниям связей Al–O–Ti [62], интенсивность которых закономерно увеличивается с увеличением содержания титана.

Анализ аэрогелей методом РСМА позволил оценить относительное содержание в них алюминия и титана (табл. 1). Согласно полученным данным, во всех двухкомпонентных аэрогелях экспериментально определенное содержание титана несколько выше номинального. Такое несоответствие, вероятно, связано с различной растворимостью гидроксосоединений титана и алюминия в смесях диметилформамид–вода, использованных на стадии гелирования. Известно, что в водных средах растворимость гидроксидов алюминия и титана различается на несколько порядков [48, 49].

Согласно данным термического анализа, при нагреве аэрогелей до 500°C потеря массы составляет 30–60 мас. %. Очевидно, это связано с удалением физически и химически связанной воды и примесей органических соединений [24, 25], при более высоких температурах потеря массы составляет >2%. По данным дифференциального терми-

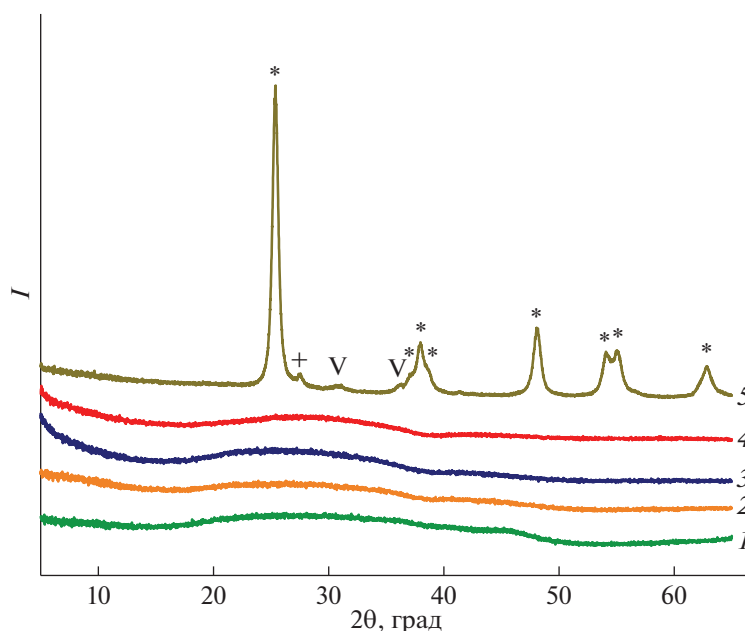


Рис. 5. Дифрактограммы аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4), АТ100 (5). Обозначения: * – анатаз, + – рутил, ✓ – брукит.

ческого анализа аэрогеля диоксида титана, экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации диоксида титана, наблюдается при $\sim 495^\circ\text{C}$. Аналогичный эффект для двухкомпонентных аэрогелей смещен в область более высоких температур и для образца АТ100 наблюдается при $\sim 650^\circ\text{C}$. Наблюдаемая зависимость температуры кристаллизации TiO_2 от его содержания в аэрогелях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ связана, по-видимому, с высокой однородностью химического состава полученных материалов и высоким содержанием связей Al--O--Ti . Отметим, что аналогичный эффект ингибирования кристаллизации диоксида титана наблюдали ранее при термическом отжиге двухкомпонентных материалов $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ [29, 63].

Таким образом, отжиг двухкомпонентных аэрогелей при температуре 600°C позволяет полностью удалить из их состава воду и органические соединения, при этом при данной температуре не происходит кристаллизации диоксида титана. С точки зрения практического использования материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ в солнцезащитных композициях отсутствие в их составе кристаллического диоксида титана является предпочтительным, поскольку обеспечивает низкую фотокаталитическую активность [8, 64]. В связи с этим все полученные аэрогели были подвергнуты отжигу на воздухе при 600°C в течение 2 ч.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) подтверждают высказанное выше предположение и показывают, что продукты отжига всех двухкомпонентных аэрогелей являются рентгеноаморфными.

Напротив, в результате отжига аэрогеля на основе индивидуального TiO_2 был получен многофазный образец, содержащий помимо кристаллического анатаза (ICDD PDF2 21-1272) рутил (ICDD PDF2 21-1276) и брукит (ICDD PDF2 29-1360), с наиболее интенсивными пиками при 25.3° , 27.5° и 30.8° соответственно [65].

Формирование кристаллического анатаза, метастабильной модификации TiO_2 , при отжиге аморфного гидратированного диоксида титана обычно связывают с реализацией топотактического механизма кристаллизации гидроксосоединений титана, имеющих ближний порядок, характерный для анатаза, а также с размерным фактором [66–68]. Брукит, еще одна метастабильная модификация TiO_2 , как правило, образуется в качестве примеси к анатазу при медленном гидролизе TiCl_4 с последующей термической обработкой [65, 69].

Согласно данным РЭМ (рис. 6), термическая обработка аэрогелей лишь незначительно сказывается на их микроструктуре, и укрупнение частиц практически не наблюдается.

Результаты анализа отожженных аэрогелей методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 4) подтверждают, что обработка при 600°C практически не повлияла на микроструктуру материалов (их удельную поверхность и удельный объем пор). Все продукты отжига двухкомпонентных аэрогелей характеризуются величинами удельной поверхности $100\text{--}220\text{ м}^2/\text{г}$ и удельного объема пор $1.2\text{--}1.7\text{ см}^3/\text{г}$, что незначительно уступает ана-

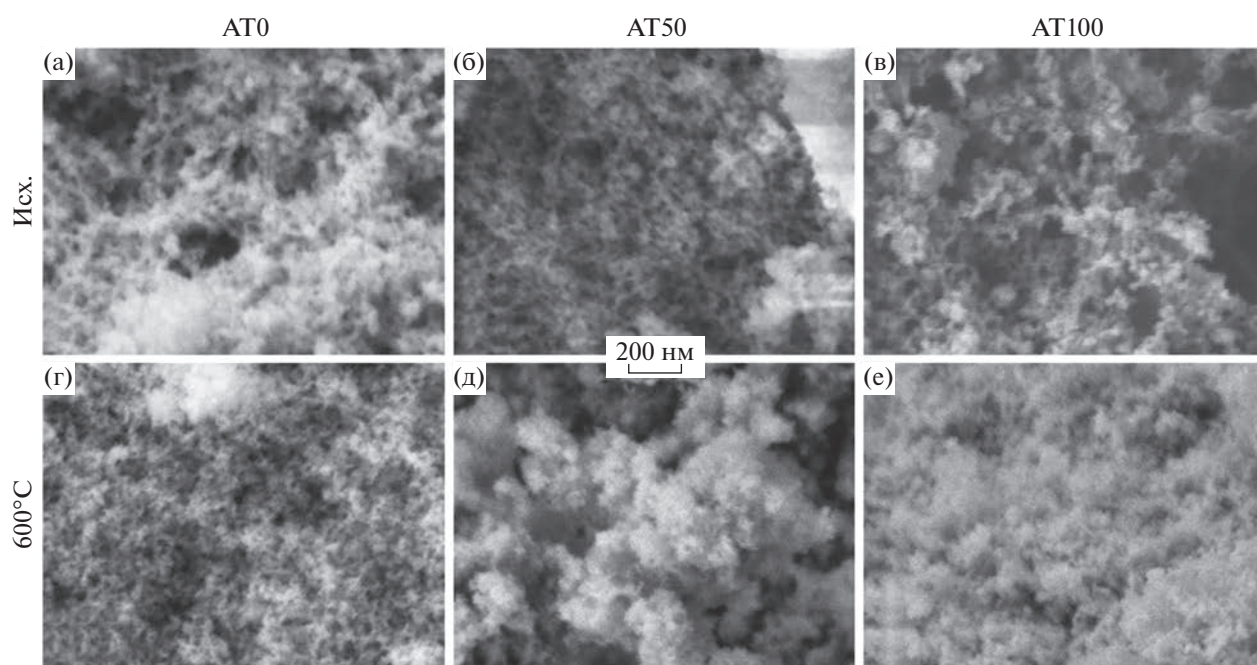


Рис. 6. Микрофотографии (в режиме детектирования вторичных электронов) образцов неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$: AT0 (а), AT50 (б), AT100 (в); отоженных при 600°C аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$: AT0 (г), AT50 (д), AT100 (е).

логичным характеристикам исходных аэрогелей ($140\text{--}380\text{ м}^2/\text{г}$ и $1.2\text{--}1.6\text{ см}^3/\text{г}$ соответственно).

Более существенные различия в структуре исходных и отоженных аэрогелей наблюдаются при анализе полных изотерм низкотемпературной адсорбции—десорбции азота (рис. 7а). Анализ данных, приведенных на рис. 7, указывает, что изотермы для отоженных образцов аэрогелей также относятся к типу II и характеризуются капиллярно-конденсационным гистерезисом, характерным для мезопористых материалов.

Анализ изотерм в рамках модели БДХ (рис. 7б, табл. 4) показывает, что полученные в результате отжига материалы, в отличие от исходных аэрогелей, практически не содержат микропор, при этом основной вклад в их пористость вносят мезопоры размером $5\text{--}50\text{ нм}$. Анализ t -кривых показывает, что образцы с содержанием титана более 10 мол. % не содержат микропор, а удельный объем

микропор в AT0 и AT10 практически не изменился после отжига. Отсутствие микропор (табл. 4), вероятно, связано с разложением гидроксосоединений алюминия и титана в ходе отжига и образованием на поверхности частиц достаточно плотного слоя.

Совокупность данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота, показывает, что в результате отжига аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ были получены высокопористые материалы, при этом увеличение содержания титана в оксидных аэрогелях приводит к увеличению удельной поверхности, а также удельного объема мезопор (рис. 7, табл. 4). Отметим, что текстурные характеристики продуктов отжига аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, полученных в настоящей работе с использованием эпоксидного метода, сопоставимы с характеристиками аналогичных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, полученных исходя из алкоксида титана и отоженных в аналогичных условиях [53].

Таблица 4. Текстульные характеристики (удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$; удельный объем пор $V_{\text{уд}}$; средний диаметр пор d_p ; объем микропор $V_{\text{микро}}$; доля микропор) аэрогелей, отоженных при 600°C

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{уд}}, \text{см}^3/\text{г}$	$d_p, \text{нм}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	Доля микропор, об. %
AT0 600	108 ± 2	1.18	23.4	0.11	9
AT10 600	193 ± 3	1.73	23.9	0.24	14
AT20 600	210 ± 4	2.69	24	0	0
AT50 600	217 ± 4	1.3	17	0	0
AT100 600	258 ± 5	1.44	24.2	0	0

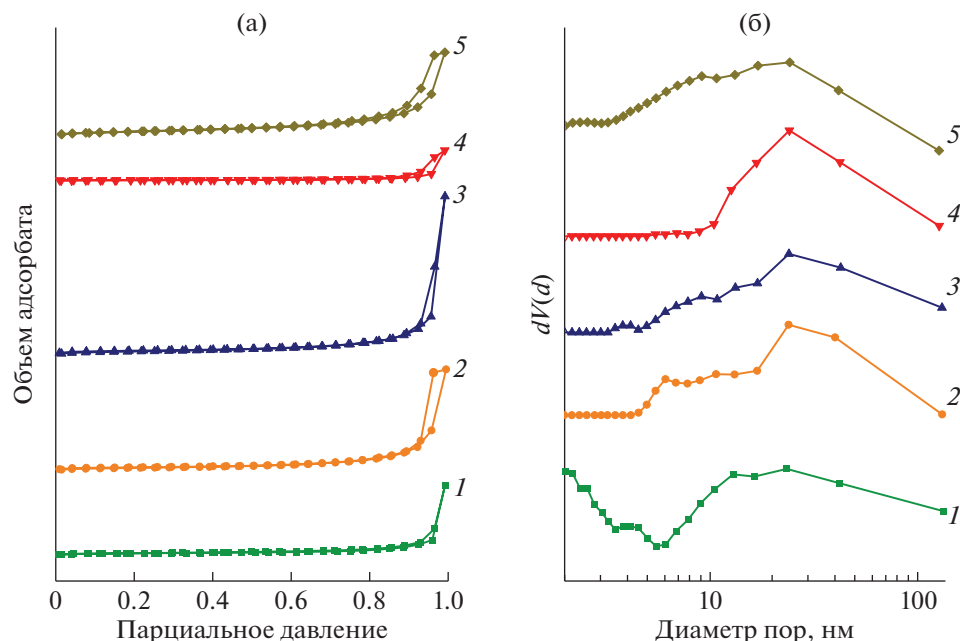


Рис. 7. (а) Полные изотермы адсорбции–десорбции азота для аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5); (б) распределения пор по размерам $dV(d)$, полученные в рамках модели БДХ для аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5).

Структурные особенности материалов, полученных в результате термического отжига двухкомпонентных аэрогелей, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота, подтверждаются данными малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. На рис. 8 представлены зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР образцами, полученными в результате отжига аэрогелей при 600°C . Анализ полученных экспериментальных данных в области переданных импульсов $q > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ позволяет заключить, что для этих аэрогелей характерно практически полное отсутствие неоднородностей с размером 1–1.5 нм.

Анализ зависимостей сечения рассеяния для отожженных аэрогелей от переданного импульса также проводили с использованием обобщенной модели Гинье [70]

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \begin{cases} \frac{G_2}{q^{s_2}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_2}^2}{3 - s_2}\right), & q < q_{c_2}, \\ \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_1}^2}{3 - s_1}\right), & q_{c_2} < q < q_{c_1}, \\ \frac{B}{q^n} + I_{\text{inc}}, & q > q_{c_1}, \end{cases} \quad (2)$$

где I_{inc} — независимая от q константа, обусловленная некогерентным рассеянием.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 8 и в табл. 5.

Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что структура отожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ включает в себя квазидвумерные неоднородности с характерной толщиной (T) 3–6 нм и шириной (W)

Таблица 5. Параметры мезоструктуры отожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, полученные из анализа данных МУРР

Образец	s_2	$W, \text{\AA}$	s_1	$T, \text{\AA}$	m	$D_S = 6 - n$	$2\beta = n - 4$
АТ0 600	0.78 ± 0.01	609 ± 30	2.41 ± 0.01	62 ± 4	3.80 ± 0.01	2.20 ± 0.01	—
АТ10 600	0.54 ± 0.01	524 ± 27	2.17 ± 0.01	35 ± 2	4.43 ± 0.01	—	0.43 ± 0.01
АТ20 600	0.52 ± 0.01	476 ± 25	2.22 ± 0.01	30 ± 2	4.43 ± 0.01	—	0.43 ± 0.01
АТ50 600	0.52 ± 0.01	430 ± 23	2.00 ± 0.01	36 ± 3	4.58 ± 0.02	—	0.58 ± 0.02
АТ100 600	0.37 ± 0.01	404 ± 20	1.97 ± 0.01	33 ± 2	4.54 ± 0.02	—	0.54 ± 0.02

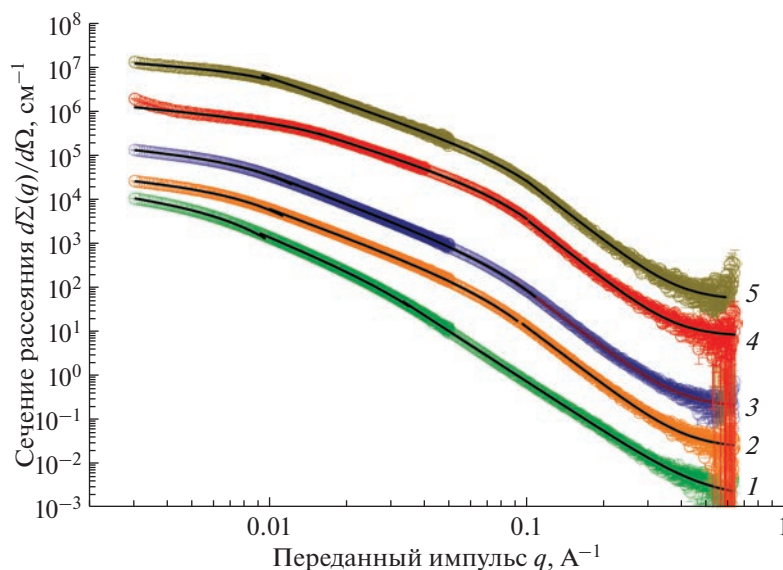


Рис. 8. Зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР от переданного импульса q для аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5). Для наглядности кривые 2, 3, 4 и 5 умножены на 5, 50, 500 и 5000 соответственно. Сплошные линии — результат описания экспериментальных данных по модели (2).

40 нм, что достаточно близко к параметрам аналогичных неоднородностей в исходных аэрогелях. Важной особенностью структуры продуктов отжига двухкомпонентных аэрогелей является то, что граница раздела фаз для неоднородностей наименьшего размера является диффузной [71], а не обладает фрактальными свойствами. Отметим, что единственным продуктом отжига, демонстрирующим фрактальную организацию структуры, является индивидуальный Al_2O_3 (образец АТ0 600), однако величина D_s для него значительно меньше, чем для исходного аэрогеля (образец АТ0). Наблюдаемое из анализа данных МУРР исчезновение фрактальных свойств поверхности структурных неоднородностей аэрогелей коррелирует с изменениями пористой структуры аэрогелей в результате их термического отжига, а именно существенным уменьшением доли микропор.

В результате отжига произошло не только изменение структуры аэрогелей, но и изменение их химического состава. В частности, в ИК-спектрах отожженных аэрогелей отсутствуют полосы колебаний связей Ti--OH , C--O и C--H , а интенсивность полос поглощения сорбированной воды существенно снижена. В области $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ регистрируются широкие полосы, которые могут быть отнесены к колебаниям связей Ti--O--Ti , Al--O--Al или Al--O--Ti , однако достоверно идентифицировать их не представляется возможным. В ИК-спектрах соответствующих материалов (рис. 9) присутствуют полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям остаточных связей O--H ($3200\text{--}3600$ и $1560, 1660\text{ см}^{-1}$, соответственно) [72]. Интересно присутствие во

всех спектрах слабоинтенсивной полосы поглощения при 1380 см^{-1} , которая, вероятно, относится к колебаниям связей M=O ($\text{M} = \text{Al, Ti}$), характерных для материалов с сильными кислотными центрами Льюиса [73, 74].

В целом сопоставление ИК-спектров, приведенных на рис. 9, с ИК-спектрами исходных аэрогелей позволяет заключить, что термическая обработка в выбранных условиях позволяет полностью удалить органические фрагменты и гидроксильные группы из структуры аэрогелей.

Ключевыми характеристиками материалов для использования в составе солнцезащитных средств являются их фотофизические свойства и фотокалитическая активность. На рис. 10 приведены спектры диффузного отражения исходных аэрогелей на основе оксидов алюминия и титана, а также продуктов их отжига при 600°C .

Анализ полученных данных позволяет заключить, что, во-первых, как для исходных аэрогелей, так и для продуктов их отжига с увеличением содержания титана наблюдается смещение максимума полосы поглощения в более длинноволновой диапазон, характерный для индивидуального TiO_2 [75]. Аналогичная зависимость положения края поглощения наблюдалась авторами работы [76]. Во-вторых, отжиг аэрогелей также способствует смещению края полосы поглощения в длинноволновую область, что связано, скорее всего, с повышением локальной плотности материала вследствие удаления воды и органических фрагментов [77]. Результаты расчета ширины запрещенной зоны с помощью функции Ку-

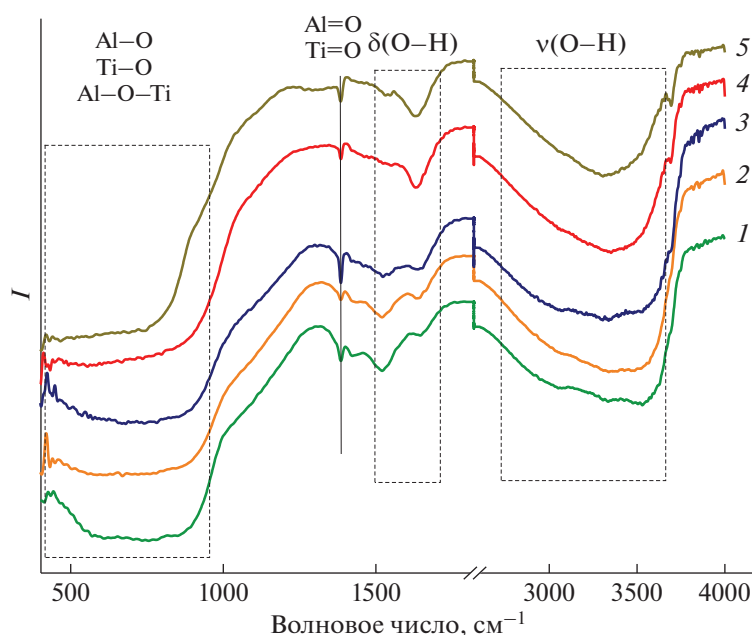


Рис. 9. ИК-спектры аэрогелей Al_2O_3 – TiO_2 , отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5).

белки—Мунка в предположении о непрямозонном типе перехода, характерном для анатаза и рутила [75], приведены в табл. 6.

На рис. 11 приведены кинетические кривые фоторазложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии индивидуальных и двухкомпонентных аэрогелей Al_2O_3 – TiO_2 , а также продуктов их отжига при 600°C . Из приведенных данных следует, что все двухкомпонентные аэрогели, а также аэрогели на основе индивидуального Al_2O_3 характеризуются пренебрежимо малой фотокаталитической активностью, и соответствующие значения констант скорости нулевого порядка обесцвечивания красителя составляют $k_0 = 1.3\text{--}2.6 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Степень разложения красителя, оцениваемая по степени его обесцвечивания, составляет не более 4% за 3 ч проведения измерений. Аналогичные результаты, демонстрирующие пренебрежимо малую фотокаталитическую активность рентгеноаморфных высокопористых материалов на основе SiO_2 – TiO_2 , были получены

ранее [17]. Среди проанализированных материалов заметную фотокаталитическую активность демонстрирует лишь образец, полученный термической обработкой аэрогеля на основе индивидуального диоксида титана ($k_0 = 0.002 \text{ мин}^{-1}$), что примерно в 3 раза меньше, чем для коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide® TiO_2 P 25 ($k_0 = 0.006 \text{ мин}^{-1}$).

Отметим, что при анализе фоторазложения кристаллического фиолетового в присутствии индивидуального аморфного оксида алюминия была зарегистрирована крайне малая, но отличная от нуля фотокаталитическая активность данного материала ($k_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$). Данный результат является достаточно неожиданным, учитывая большую ширину запрещенной зоны оксидных и гидроксидных соединений алюминия (3.8–7.6 эВ) [78–80]. В то же время ранее отмечалось, что оксид алюминия может проявлять заметную фотокаталитическую активность, связанную с наличием на

Таблица 6. Ширина запрещенной зоны аэрогелей Al_2O_3 – TiO_2

Образец	Ширина запрещенной зоны, эВ	Образец	Ширина запрещенной зоны, эВ
АТ0	—	АТ0 600	—
АТ10	3.6	АТ10 600	3.2
АТ20	3.5	АТ20 600	3.2
АТ50	3.4	АТ50 600	3.1
АТ100	3.4	АТ100 600	3.0

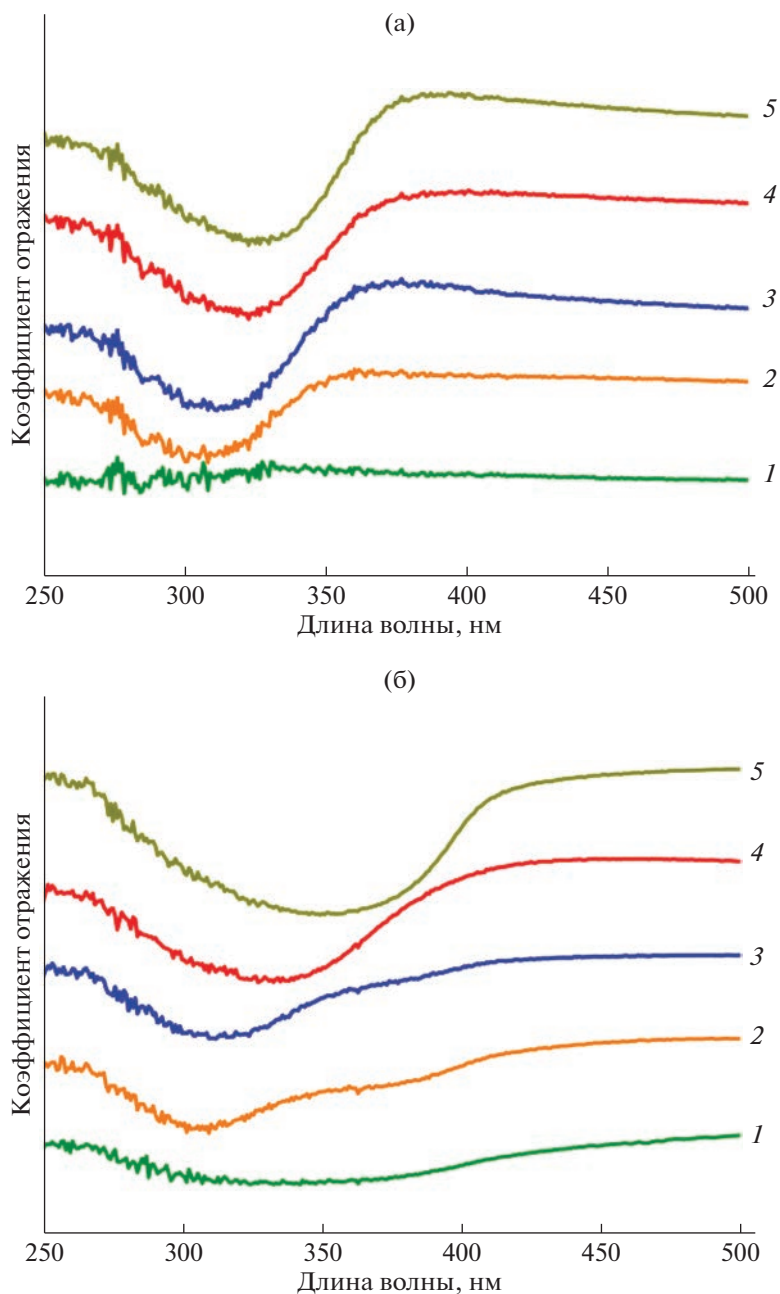


Рис. 10. Спектры диффузного отражения в УФ- и видимом диапазоне (а) неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и (б) аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отоженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4), АТ100 (5).

его поверхности гидроксильных групп, играющих роль каталитически активных центров [81].

Анализ кинетики разложения красителя кристаллического фиолетового позволяет сделать вывод о том, что она может быть описана в рамках модели нулевого порядка, что соответствует известным моделям протекания фотокаatalитических реакций с участием диоксида титана (Ленгмюра–Хиншельвуда или Эли–Ридела) [82]. Это позволяет количественно сопоставить значения констант скорости фотоиндуцированного разло-

жения красителя в присутствии различных материалов (табл. 7).

Данные, приведенные в табл. 7, иллюстрируют отмеченную выше качественную закономерность — все рентгеноаморфные двухкомпонентные аэрогели на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ продемонстрировали крайне низкую фотокаatalитическую активность, более чем в 50 раз уступающую аналогичной характеристике коммерческого фотокаatalизатора Evonik Aeroxide® TiO_2 P25. В то же время характерное для этих материалов поглощение УФ-излучения

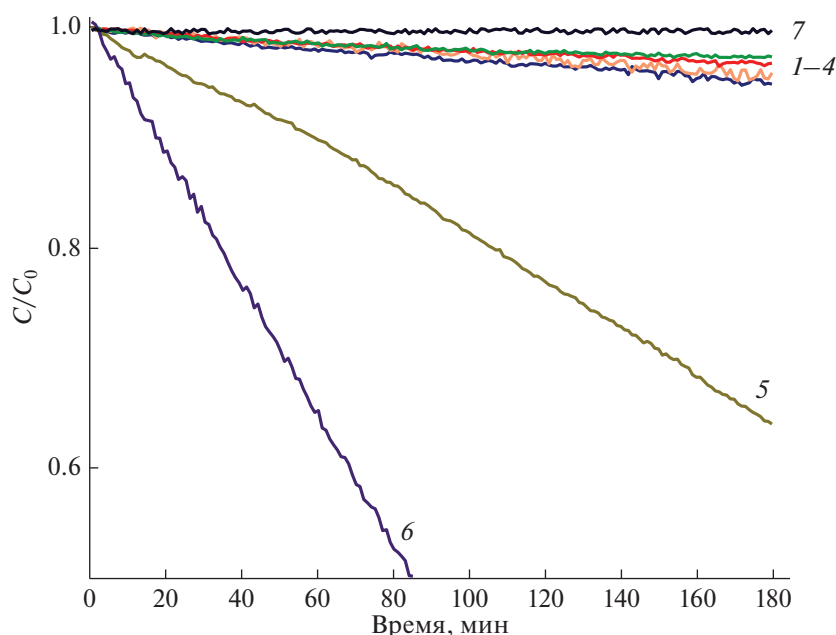


Рис. 11. Кинетические кривые фоторазложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4), АТ100 (5); Evonik Aeroxide P25 (6), контроль (холостой опыт без фотокатализатора) (7).

(рис. 10) подтверждает перспективность их использования в составе солнцезащитных композиций.

В табл. 7 приведены результаты определения величин солнцезащитных факторов (SPF) полученных материалов, выполненного согласно рекомендациям стандартного метода испытаний ISO 24443-2016.

Полученные оценки показывают, что аэрогели с относительно низким номинальным содержанием диоксида титана (до 20 мол. %) характеризуются величиной SPF не более 1.5, в то время как для аэрогелей с номинальным содержанием TiO_2 50 мол. % величина SPF составляет 2.1–2.6. Отметим, что полученные в настоящей работе матери-

алы превосходят по своим солнцезащитным характеристикам аналогичные материалы на основе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, для которых величина SPF находилась в диапазоне 0.7–2.5 [17]. С другой стороны, они уступают коммерческим косметическим пигментам Kronos® 2971 и Kronos® 1171, для которых величины SPF, измеренные в идентичных условиях, составили 4.3 и 5.5 [17]. В то же время фотокаталитическая активность Kronos® 1171 в единицах k_0 приблизительно в 150 раз выше [12], чем у аэрогеля с содержанием титана 50 мол. %, что позволяет предположить меньшую фотоцитотоксичность аэрогелей, коррелирующую с фотокаталитической активностью.

Таблица 7. Величины солнцезащитного фактора (SPF) для исходных и отожженных аэрогелей, а также их фотокаталитическая активность, представленная в виде констант скорости фоторазложения красителя кристаллического фиолетового

Исходные образцы		Образцы после отжига		
название	SPF	название	SPF	$k_0 \times 10^4, \text{мин}^{-1}$
АТ0	1.1	АТ0 600	1.1	2.6
АТ10	1.3	АТ10 600	1.4	2.4
АТ20	1.5	АТ20 600	1.4	1.7
АТ50	2.1	АТ50 600	2.6	1.3
АТ100	1.5	АТ100 600	2.6	20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения двухкомпонентных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, основанный на гелировании смешанных растворов тетрахлорида титана и нитрата алюминия в диметилформамиде при добавлении пропиленоксида в качестве гидролизующего агента. Метод может быть использован для получения аэрогелей на основе индивидуальных оксидов алюминия и титана. Продолжительность гелирования реакционных смесей в существенной степени зависит от мольного соотношения титана и алюминия и составляет от $\sim 10^3$ (при гелировании растворов нитрата алюминия) до $\sim 10^{-1}$ мин (при гелировании растворов тетрахлорида титана). Полученные оксидные аэрогели характеризуются высокими значениями удельной поверхности ($140\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$) и удельной пористости ($1.1\text{--}1.6\text{ см}^3/\text{г}$), при этом доля микропор в общей пористости материалов достигает 40%. Термическая обработка двухкомпонентных аэрогелей при 600°C приводит к получению рентгеноаморфных материалов, характеризующихся удельной поверхностью $110\text{--}260\text{ м}^2/\text{г}$ и удельной пористостью $1.2\text{--}2.7\text{ см}^3/\text{г}$, при этом в их структуре практически отсутствуют микропоры. Аэрогели, отожженные при 600°C , характеризуются шириной запрещенной зоны $3.1\text{--}3.2\text{ эВ}$ и демонстрируют фотокаталитическую активность, в 150 раз меньшую по сравнению с коммерческим косметическим пигментом Kropos® 1171, используемым в составе солнцезащитных кремов. Низкая фотокаталитическая активность полученных высокопористых материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, несмотря на умеренные значения солнцезащитного фактора (SPF 2.1–2.6), делает их перспективными компонентами солнцезащитных косметических композиций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-00410) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jin S.-G., Padron F., Pfeifer G.P. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 37. P. 32936. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04424>
2. Guerra K.C., Zafar N., Crane J.S. Skin Cancer Prevention // StatPearls. 2023. Treasure Island: StatPearls Publishing, 2023. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30137812/>

3. Nohynek G.J., Schaefer H. // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2001. V. 33. № 3. P. 285. <https://doi.org/10.1006/rtp.2001.1476>
4. Gonzalez H., Tarras-Wahlberg N., Strömdahl B. et al. // BMC Dermatol. 2007. V. 7. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/1471-5945-7-1>
5. Gabard B. Sunscreens // Cosmetics. Berlin: Springer, 1999. P. 116. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59869-2_9
6. Bryden A.M., Moseley H., Ibbotson S.H. et al. // Br. J. Dermatol. 2006. V. 155. № 4. P. 737. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.2006.07458.x>
7. Victor F.C., Cohen D.E., Soter N.A. // J. Am. Acad. Dermatol. 2010. V. 62. № 4. P. 605. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2009.06.084>
8. Schneider S.L., Lim H.W. // Photodermatol. Photoimmunol. Photomed. 2019. V. 35. № 6. P. 442. <https://doi.org/10.1111/phpp.12439>
9. Serpone N., Dondi D., Albini A. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 3. P. 794. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.12.057>
10. Morsella M., D'Alessandro N., Lanterna A.E. et al. // ACS Omega. 2016. V. 1. № 3. P. 464. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00177>
11. Nakata K., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev. 2012. V. 13. № 3. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
12. Horie M., Sugino S., Kato H. et al. // Toxicol. Mech. Methods. 2016. V. 26. № 4. P. 284. <https://doi.org/10.1080/15376516.2016.1175530>
13. Sun S., Song P., Cui J. et al. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 16. P. 4198. <https://doi.org/10.1039/C9CY01020C>
14. Jang E., Sridharan K., Park Y.M. et al. // Chem. A Eur. J. 2016. V. 22. № 34. P. 12022. <https://doi.org/10.1002/chem.201600815>
15. Becker L.C., Boyer I., Bergfeld W.F. et al. // Int. J. Toxicol. 2016. V. 35. № 3. P. 16S. <https://doi.org/10.1177/1091581816677948>
16. Cassin G., Diridollou S., Flament F. et al. // Int. J. Cosmet. Sci. 2018. V. 40. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.1111/ics.12433>
17. Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2021. V. 169. P. 105099. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099>
18. Pierre A.C., Pajonk G.M. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4243. <https://doi.org/10.1021/cr0101306>
19. Hüsing N., Schubert U. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 1–2. P. 22. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980202\)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I)
20. Feinle A., Elsaesser M.S., Hüsing N. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 12. P. 3377. <https://doi.org/10.1039/C5CS00710K>
21. Yorov K.E., Baranchikov A.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 89. <https://doi.org/10.1134/S1070328422020014>
22. Singh P., Nanda A. // Int. J. Cosmet. Sci. 2014. V. 36. № 3. P. 273. <https://doi.org/10.1111/ics.12124>

23. *Chen L., Zhu J., Liu Y.-M. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 255. № 1–2. P. 260.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.043>
24. *Moussaoui R., Elghniji K., ben Mosbah M. et al.* // J. Saudi Chem. Soc. 2017. V. 21. № 6. P. 751.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.04.001>
25. *Donélien J., Fataraité-Urbonienė E., Danchova N. et al.* // Gels. 2022. V. 8. № 7. P. 422.
<https://doi.org/10.3390/gels8070422>
26. *Gaweł B., Gaweł K., Øye G.* // Materials. 2010. V. 3. № 4. P. 2815.
<https://doi.org/10.3390/ma3042815>
27. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // Mater. Lett. 2017. V. 215. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.031>
28. *Yorov K.E., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516020035>
29. *Yorov K.E., Sipyagina N.A., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1339.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616110048>
30. *Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov K.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 874.
<https://doi.org/10.1134/S003602362106005X>
31. *Livage J., Henry M., Sanchez C.* // Prog. Solid State Chem. 1988. V. 18. № 4. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
32. *Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher Jr J.H. et al.* // J. Non. Cryst. Solids. 2001. V. 285. № 1–3. P. 22.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6)
33. *Itoh H., Tabata T., Kokitsu M. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1993. V. 101. № 1177. P. 1081.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.101.1081>
34. *Wei T.-Y., Chen C.-H., Chang K.-H. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 14. P. 3228.
<https://doi.org/10.1021/cm9007365>
35. *Baumann T.F., Gash A.E., Chinn S.C. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 2. P. 395.
<https://doi.org/10.1021/cm048800m>
36. *Straumal E.A., Ivanov V.K., Malkova A.N. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 84. № 3. P. 377.
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4429-5>
37. *Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 303.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030142>
38. *Yorov K.E., Yapyrintsev A.D., Baranchikov A.E. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 86. № 2. P. 400.
<https://doi.org/10.1007/s10971-018-4647-5>
39. *Kameneva S.V., Yorov K.E., Kamilov R.K. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2023. V. 107. P. 586.
<https://doi.org/10.1007/s10971-023-06149-z>
40. *Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2007. V. 160. P. 49.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
41. *Филалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. М., 1990.
42. *Kuzin E.N., Krutchinina N.E.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 8. P. 834.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519080065>
43. *Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S. et al.* // J. Phys. Chem. A 2010. V. 114. № 28. P. 7561.
<https://doi.org/10.1021/jp102020h>
44. *Archambault J., Rivest R.* // Can. J. Chem. 1958. V. 36. № 11. P. 1461.
<https://doi.org/10.1139/v58-216>
45. *Cottineau T., Richard-Plouet M., Rouet A. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 4. P. 1421.
<https://doi.org/10.1021/cm702531q>
46. *Emons H.-H., Janneck E., Pollmer K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. V. 511. № 4. P. 135.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19845110415>
47. *Suzuki H., Ishiguro S.-I.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1998. V. 54. № 5. P. 586.
<https://doi.org/10.1107/S0108270197018817>
48. *Titanium(IV), Zirconium, Hafnium and Thorium // Hydrolys. Met. Ions.* Weinheim: Wiley, 2016. P. 433.
<https://doi.org/10.1002/9783527656189.ch10>
49. *Aluminium, Gallium, Indium and Thallium // Hydrolys. Met. Ions.* Hydrolys. Met. Ions, Weinheim: Wiley, 2016. P. 757.
<https://doi.org/10.1002/9783527656189.ch13>
50. *Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher J.H. et al.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 3. P. 999.
<https://doi.org/10.1021/cm0007611>
51. *Du X., Wang Y., Su X. et al.* // Powder Technol. 2009. V. 192. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.11.008>
52. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
53. *Gao M., Liu B., Zhao P. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 91. № 3. P. 514.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05057-5>
54. *Guinier A., Fournet G.* Small-Angle X-Ray Scattering. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1955.
<https://doi.org/10.1002/pol.1956.120199326>
55. *Teixeira J.* Experimental Methods for Studying Fractal Aggregates // Growth Form. Dordrecht: Springer, 1986. P. 145.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-5165-5_9
56. *Kim D., Jung J., Ihm J.* // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 6. P. 375.
<https://doi.org/10.3390/nano8060375>
57. *Keysar S., De Hazan Y., Cohen Y. et al.* // J. Mater. Res. 1997. V. 12. № 2. P. 430.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0063>
58. *Meng F., Schlup J.R., Fan L.T.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 11. P. 2459.
<https://doi.org/10.1021/cm9700662>
59. *Chane-Ching J.-Y., Klein L.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 1. P. 86.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05765.x>
60. *Catauro M., Tranquillo E., Dal Poggetto G. et al.* // Materials. 2018. V. 11. № 12.
<https://doi.org/10.3390/ma1122364>
61. *Diko M.* // Acta Geodyn. Geomater. 2015. P. 149.
<https://doi.org/10.13168/AGG.2015.0052>
62. *Feng G., Jiang F., Jiang W. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 18704.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.096>

63. Kirillova S.A., Almjashv V.I., Gusarov V. V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 9. P. 1464.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611090117>
64. Dransfield G.P. // Radiat. Prot. Dosimetry. 2000. V. 91. № 1. P. 271.
<https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a033216>
65. Kim M.G., Kang J.M., Lee J.E. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. № 16. P. 10668.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00043>
66. Nishizawa H., Aoki Y. // J. Solid State Chem. 1985. V. 56. № 2. P. 158.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90052-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90052-0)
67. Bachina A.K., Almjashva O.V., Popkov V.I. et al. // J. Cryst. Growth 2021. V. 576. P. 126371.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126371>
68. Almjashva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I. et al. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2019. V. 10. № 4. P. 428.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437>
69. Lin H., Li L., Zhao M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 20. P. 8328.
<https://doi.org/10.1021/ja3014049>
70. Hammouda B. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 4. P. 716.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810015773>
71. Schmidt P.W., Avnir D., Levy D. et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 2. P. 1474.
<https://doi.org/10.1063/1.460006>
72. Pogorelov V., Doroshenko I., Pitsevich G. et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 235. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.037>
73. Roscoe J.M., Abbatt J.P.D. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 40. P. 9028.
<https://doi.org/10.1021/jp050766r>
74. Thomas K., Hoggan P.E., Mariey L. et al. // Catal. Lett. 1997. V. 46. № 1/2. P. 77.
<https://doi.org/10.1023/A:1019017123596>
75. Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. № 4. P. 855.
<https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
76. Akkaya Arier U.O., Tepehan F.Z. // Compos. Part B Eng. 2014. V. 58. P. 147.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.023>
77. Hanini F., Bouabellou A., Bouachiba Y. et al. // IOSR J. Eng. 2013. V. 3. № 11. P. 21.
<https://doi.org/10.9790/3021-031112128>
78. Riaz S., Sajid-ur-Rehman, Abutalib M. et al. // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. № 10. P. 5185.
<https://doi.org/10.1007/s11664-016-4754-4>
79. Filatova E.O., Konashuk A.S. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 35. P. 20755.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>
80. Prange M.P., Zhang X., Ilton E.S. et al. // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. № 2. P. 024502.
<https://doi.org/10.1063/1.5037104>
81. Tzompantzi F., Piña Y., Mantilla A. et al. // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.027>
82. Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Prog. Solid State Chem. 2004. V. 32. № 1–2. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546+546.742

СИНТЕЗ ДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР NiO ПРИ КОМБИНАЦИИ ПРОГРАММИРУЕМОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

© 2023 г. Т. Л. Симоненко^а *, Д. А. Дудорова^а,
Н. П. Симоненко^а, Е. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а
^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 26.07.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Изучен процесс синтеза двумерных наноструктур NiO при комбинации программируемого химического осаждения и гидротермальной обработки формируемых полупродуктов в среде дистиллированной воды и водного раствора гидрата аммиака. С помощью синхронного термического анализа была определена зависимость термической устойчивости и сорбционной способности частиц полупродуктов от условий их гидротермальной обработки, а также при изменении состава дисперсионной среды. Результаты ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа позволили определить особенности кристаллической структуры и набор функциональных групп для полупродуктов и формируемых на их основе нанопорошков NiO. Так, в зависимости от условий гидротермальной обработки средний размер областей когерентного рассеяния получаемых порошков оксида никеля варьируется от 4.0 ± 0.5 до 8.6 ± 0.8 нм. С помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что в зависимости от условий синтеза можно контролировать процесс рекристаллизации наночастиц NiO с образованием двумерных наноструктур различной формы и необходимого размера — от нанолистов хаотичной геометрии до плоских гексагонов с варьируемым диаметром. Благодаря анизотропной микроструктуре получаемых наноматериалов они могут быть эффективно использованы при изготовлении функциональных компонентов современных устройств альтернативной энергетики (электродов суперконденсаторов, твердооксидных топливных элементов и др.), в том числе с применением печатных технологий.

Ключевые слова: программируемое химическое осаждение, гидротермальный синтез, иерархические структуры, нанолисты, оксид никеля, электрод, суперконденсатор, топливный элемент

DOI: 10.31857/S0044457X23601591, EDN: JJQCLA

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается активное развитие систем генерации альтернативной энергии, а также устройств ее накопления и хранения, что обусловлено стремлением к снижению выбросов парниковых газов, а также развитием технологий энергоэффективной децентрализованной энергетики [1, 2]. Улучшение и оптимизация рабочих характеристик химических источников требует не только создания новых электродных материалов [3, 4], но и разработку синтетических подходов [5, 6] к достижению целевых микроструктурных характеристик формируемых наноматериалов. Так, оксид никеля, характеризующийся высокой электрохимической и каталитической активностью, химической и термической стабильностью, а также коммерческой доступностью является класси-

ческим компонентом электродов суперконденсаторов [7, 8], литий-ионных [9, 10] и никель-металлогидридных аккумуляторов [11, 12], а также твердооксидных топливных элементов [13, 14]. Физико-химические свойства материалов на основе NiO можно в значительной степени изменять путем контроля их микроструктуры (в первую очередь размера и формы частиц), а также степени ее упорядоченности при получении анизотропных, в том числе иерархически организованных структур [15]. На сегодняшний день известны различные типы микроструктур оксида никеля (полые нано- [16] и микросферы [17], нанотрубки [18, 19], нанокубы [20, 21], октаэдры [22, 23], нанопроволоки [24, 25], наностержни [26, 27] и т.д.), однако особый интерес исследователей привлекают двумерные наноструктуры (нанолисты, нанопластинки), которые, согласно данным работ [28–30], характе-

Таблица 1. Условия гидротермальной обработки образцов и средний размер ОКР полученных порошков NiO

№ образца	Температура, °C	Длительность, ч	Дисперсионная среда	Средний размер ОКР, нм
1	—	—	H ₂ O	4.0 ± 0.5
2	100	6	H ₂ O	7.2 ± 0.7
3	100	6	NH ₃ ·H ₂ O	6.8 ± 0.7
4	150	1	H ₂ O	6.6 ± 0.7
5	150	1	NH ₃ ·H ₂ O	7.1 ± 0.7
6	150	6	H ₂ O	8.6 ± 0.8
7	200	6	H ₂ O	8.5 ± 0.8

ризируются большим количеством активных центров поверхности, высокой электропроводностью, а также структурной стабильностью, что особенно важно в процессе заряда–разряда аккумуляторов и суперконденсаторов. Среди различных подходов к формированию 2D-наноструктур на основе оксида никеля (золь–гель технология [31], электрохимическое осаждение [32], физическое [33] и плазменно–химическое [34, 35] осаждение из газовой фазы) можно выделить гидротермальный метод [36–38], позволяющий задавать форму и дисперсность частиц, а также степень упорядоченности кристаллической структуры получаемых материалов при варьировании параметров синтеза (типа растворителя, осадителя, температуры, давления и длительности процесса термообработки, а также концентрации реагентов). Ранее на примере оксидов переходных металлов сложной со структурой шпинели нами была показана эффективность проведения гидротермальной обработки дисперсных систем, полученных с помощью программируемого химического осаждения гидроксидов металлов, что дает возможность управлять процессом зародышеобразования частиц твердой фазы на первом этапе синтеза [39, 40].

Цель работы — изучение процесса синтеза анизотропных наноструктур на основе оксида никеля с помощью программируемого химического осаждения, а также установление зависимостей между условиями дополнительной гидротермальной обработки и микроструктурными характеристиками формируемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксида никеля в виде нанопорошков был проведен методом программируемого химического осаждения гидроксидов металлов с последующей гидротермальной обработкой полученных дисперсных фаз. На первом этапе были приготовлены водные растворы ($c = 0.1$ моль/л) хлорида никеля (NiCl₂·6H₂O), к которым с помощью автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02 при комнатной температуре и

постоянном перемешивании (800 об./мин) добавляли 5% раствор гидрата аммиака согласно заданной программе: скорость дозирования — 1 мл/мин; объем капли — 0.05 мл; целевой pH реакционной системы — 8.5. Согласно данной схеме было проведено 7 экспериментов. Один из образцов (образец сравнения) после осаждения промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 3 ч. Остальные 6 образцов после отделения и промывки дистиллированной водой путем, диспергировали в воде или в NH₃·H₂O (с pH 8.5) и подвергали гидротермальной обработке при температурах 100, 150 и 200°C в течение 1 и 6 ч (табл. 1). После этого частицы твердой фазы отделяли от дисперсионных сред и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования, сушили 3 ч при 100°C. Далее с целью разложения промежуточных продуктов и формирования целевого оксида никеля проводили дополнительную термообработку порошков при температуре 400°C в течение 1 ч.

Термическое поведение сформированных в результате синтеза полупродуктов изучали с помощью синхронного термического анализа (ТГА/ДСК) в интервале температур 25–1000°C (скорость нагрева 10 град/мин) в потоке воздуха (250 мл/мин) с использованием термоанализатор SDT Q-600.

Определение набора функциональных групп в составе материалов проводилось методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре ИнфРА-ЛЮМ ФТ-08. Непосредственно перед записью спектров были приготовлены суспензии на основе полученных образцов в вазелиновом масле, которые далее в виде пленок помещались между двумя стеклами из бромида калия. Время накопления сигнала в процессе регистрации спектров пропускания в интервале 350–4000 см^{–1} составило 15 с, а разрешение — 1 см^{–1}.

Исследование кристаллической структуры образцов было выполнено с помощью рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 2θ 5°–80° на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK_α-излучением ($\lambda = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, $E = 40$ кэВ, $I = 40$ мА)

и разрешением 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с.

Особенности микроструктуры полученных порошков после дополнительной термообработки (400°C , 1 ч) были изучены с помощью растровой (РЭМ; Carl Zeiss NVision-40) и просвечивающей (ПЭМ; Jeol Jem-1011 с цифровой фотокамерой Orius Sc1000w) электронной микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием синхронного термического анализа было изучено термическое поведение полученных полупродуктов в диапазоне от 25 до 1000°C (рис. 1). Как видно из термограмм, порошки по характеру их термической трансформации имеют некоторые сходства. В частности, для всех материалов, прошедших дополнительную гидротермальную обработку (образцы 2–7), наблюдается 4 ступени потери массы в следующих интервалах температуры: 25–250, 250–300, 300–750 и $750\text{--}1000^\circ\text{C}$. Образец 1, который не подвергался обработке в гидротермальных условиях, характеризуется теми же ступенями потери массы, но с некоторым смещением температурных диапазонов: 25–250, 250–350, 350–650 и $650\text{--}1000^\circ\text{C}$. На первой ступени для всех образцов масса уменьшается в связи с удалением сорбированных атмосферных газов и молекул воды, а также остаточного растворителя, что сопровождается малоинтенсивными эндотермическими эффектами. Второй этап характеризуется резкой потерей массы в узком интервале температур при совмещении экзо- и эндотермического эффектов (при доминировании второго), связанных с разложением полупродукта и кристаллизацией оксида никеля. На третьей ступени потеря массы существенно замедляется (скорость процесса является сопоставимой для всех образцов) и связана с продолжением процесса разложения полупродукта, который интенсифицируется на последнем этапе термического анализа. По особенностям термического поведения (в первую очередь по величине Δm на первой ступени) исследуемые материалы можно разделить на 4 группы в порядке уменьшения величины потери массы на первой ступени: образец 1, образцы 3 и 5, образцы 2 и 4, образцы 6 и 7. Образец 1, как было отмечено выше, существенно отличается от остальных — в частности, он характеризуется наибольшим значением Δm на первой (5.6%) и последней ступени (4.5%). На второй ступени, напротив, для данного образца потеря массы является наименьшей (14.5%), а положение минимума соответствующего теплового эффекта при наиболее высокой температуре (321°C). В целом для данного порошка суммарная потеря массы во всем исследуемом интервале температур является максимальной и составляет 27.9% . Для образцов 3 и 5 термическое поведение во всем интервале температур

является практически идентичным (суммарная потеря массы составляет 24.4 и 24.5% , соответственно; положение минимума эндозффекта смещается от 297 до 295°C), хотя образцы подвергались гидротермальной обработке в среде водного раствора гидрата аммиака ($\text{pH } 8.5$) при значительно различающихся температурах (100 и 150°C соответственно). Вероятно, в данном случае различия в температурном воздействии были полностью компенсированы изменением длительности процесса (образец 3 — 6 ч, образец 5 — 1 ч). Таким образом, установлено, что достичь идентичного термического поведения полупродукта можно при варьировании температуры и длительности процесса гидротермальной обработки. Подобная картина наблюдается в случае образцов 2 и 4 — по сравнению с предыдущей группой лишь уменьшается потеря массы на первой ступени и, соответственно, суммарная потеря массы (в обоих случаях $\Delta m = 22.9\%$). В данном случае условия гидротермальной обработки являются теми же, но изменяется состав дисперсионной среды (с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду). Следует отметить, что по сравнению с предыдущей группой образцов имеет место смещение минимума эндотермического эффекта на второй ступени массы до 300 (образец 2) и 298°C (образец 4). Так, термообработка частиц твердой фазы полупродукта в среде дистиллированной воды приводит к снижению количества сорбированных на поверхности получаемого в ходе последующей сушки материала атмосферных газов и остаточного растворителя. Данная тенденция, связанная с дальнейшим уменьшением величины потери массы на первой ступени нагревания полупродукта, сохраняется для следующей группы образцов (6 и 7). При этом, несмотря на существенные различия в температуре гидротермальной обработки соответствующих дисперсных систем (образец 6 — 150°C ; образец 7 — 200°C) в дистиллированной воде, значения потери массы на первой ступени (около 1.1%) и во всем исследуемом температурном интервале (21.3 и 21.2% соответственно) являются очень близкими, что свидетельствует о достижении некоторого предела в данном аспекте (минимизация величины Δm на первой ступени нагрева полупродукта за счет ужесточения условий гидротермальной обработки твердой фазы). В данном случае минимум эндозффектов на второй стадии нагрева образцов 6 и 7 продолжил смещаться в высокотемпературную область (до 303 и 304°C соответственно). Как было отмечено выше, для образца 2 положение минимума данного теплового эффекта находилось при 300°C , т.е. соответствующий эндозффект смещается в область более высоких температур при увеличении температуры гидротермальной обработки полупродукта при сохранении длительности процесса (6 ч). Кроме того, для всех рассмотренных групп образцов на кривых ТГА наблюдается некоторое расширение тре-

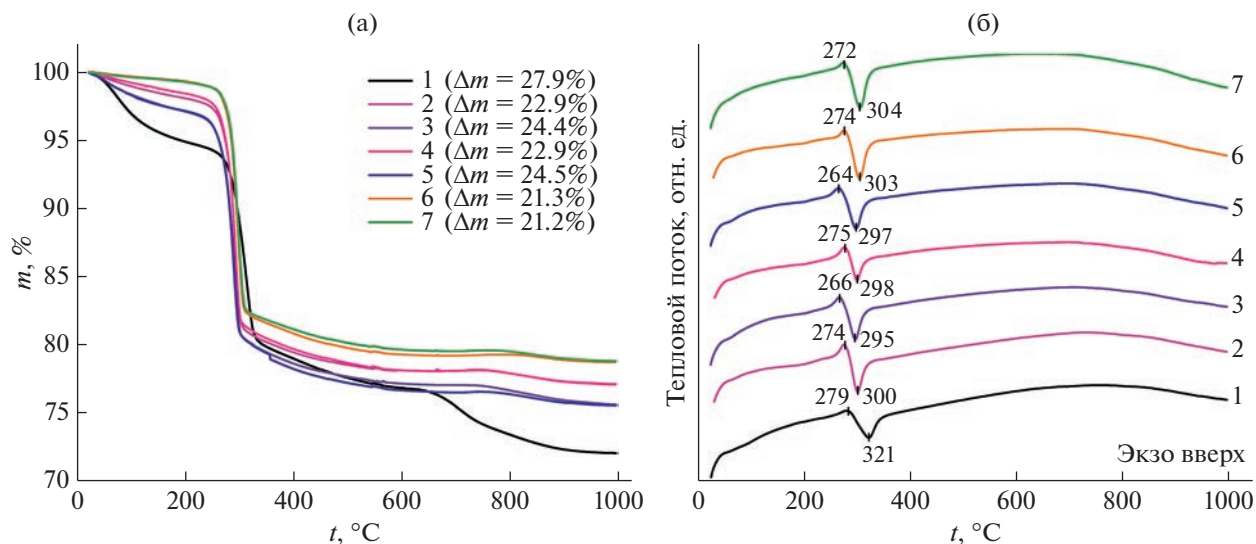


Рис. 1. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) для полупродуктов, полученных после гидротермальной обработки и сушки.

твей степени потери массы в сторону более высоких температур, что может свидетельствовать о повышении стойкости порошков к разложению в связи с ужесточением условий гидротермальной обработки. Указанная тенденция, предположительно, связана с увеличением размера частиц полупродукта. Таким образом, результаты синхронного термического анализа свидетельствуют о повышении термической устойчивости и снижении сорбционной способности частиц полупродукта при ужесточении условий его гидротермальной обработки, а также при изменении состава дисперсионной среды с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду. В связи с тем, что при нагревании порошка полупродукта основная потеря массы завершается около 300–350°C, с целью его разложения и кристаллизации оксида никеля при сохранении высокодисперсного состояния продукта был выбран следующий режим дополнительной термообработки материала на воздухе: 400°C в течение 1 ч.

Набор функциональных групп в составе полученных полупродуктов был изучен с помощью ИК-спектроскопии. Как видно из соответствующих спектров (рис. 2), все порошки обладают подобным набором полос поглощения, характерных для β -Ni(OH)₂. В частности, интенсивная полоса поглощения с максимумом при 3642 см⁻¹ относится к валентным колебаниям ν (O–H), а полосы с максимумами около 526 и 465 см⁻¹ связаны с колебаниями ν (Ni–OH) и ν (Ni–O), соответственно [41]. Слабая полоса при 3576 см⁻¹ связана с растяжением связи O–H в гидроксиде никеля [42]. Для образцов 1–5 наблюдается также полоса поглощения при 1645 см⁻¹, что свидетельствует о наличии деформационных колебаний δ (O–H) [43].

Как видно, для образцов 6 и 7, которые подвергались гидротермальной обработке в наиболее жестких условиях, данная полоса поглощения является существенно менее интенсивной. Это касается и широкой полосы поглощения в области 3000–3600 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям OH-группы адсорбированных молекул воды [44], что хорошо согласуется с результатами термического анализа порошков. Так, интенсивность указанной полосы поглощения растет с увеличением суммарной величины потери массы при нагревании полупродуктов. Следует отметить, что на ИК-спектре образца 1, в отличие от остальных полупродуктов, присутствуют полосы поглощения с максимумами около 934, 1047 и 1135 см⁻¹, которые могут относиться к колебаниям кислотных остатков, интеркалированных в межслоевое пространство материала, а также наблюдается полоса поглощения гидроксогрупп с максимумом около 598 см⁻¹. Подобный набор полос поглощения может свидетельствовать о наличии в составе полупродукта компонента со слоистой структурой, характерной для α -Ni(OH)₂ [45]. Полоса поглощения в интервале 2770–3030 см⁻¹, а также полосы с максимумами около 1460, 1375 и 718 см⁻¹ относятся к сигналам от используемого в качестве дисперсионной среды вазелинового масла. Термообработка полупродуктов при 400°C в течение 1 ч приводит к существенному изменению ИК-спектра материала (в качестве примера приведен спектр образца 6, являющийся типичным). Так, появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом около 410 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям группы Ni–O и характеристичная для оксида никеля [46]. Тем не менее, на спектрах порошков NiO сохраняется ряд менее интенсивных полос по-

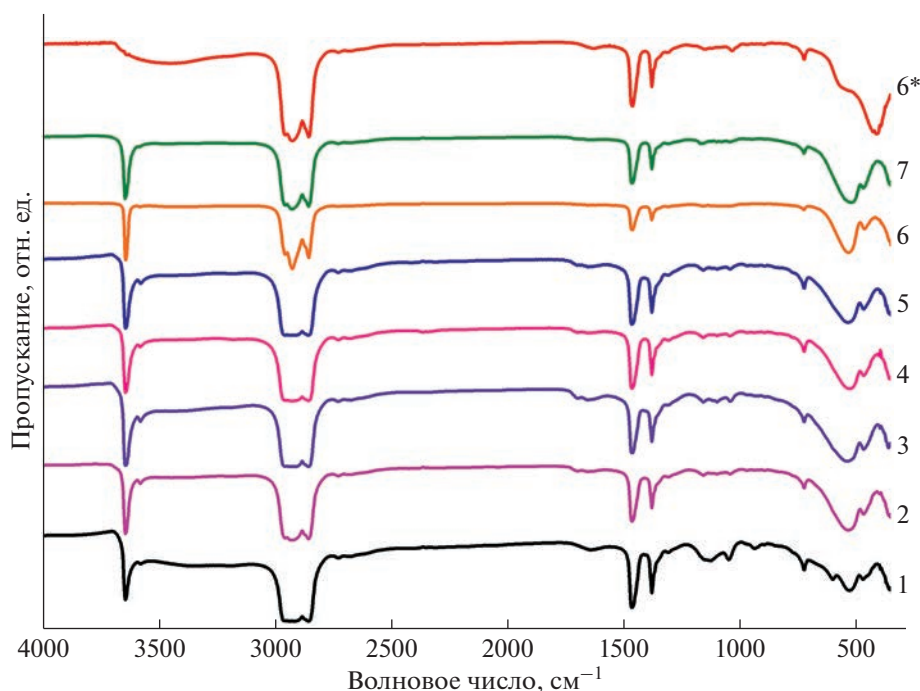


Рис. 2. ИК-спектры полупродуктов и порошка NiO (спектр 6*), полученного в ходе дополнительной термообработки (400°C, 1 ч).

глощения, связанных с колебаниями гидроксо-групп, что свидетельствует о недостаточно полном разложении полупродуктов в указанных условиях.

С помощью рентгенофазового анализа была изучена зависимость кристаллической структуры полупродуктов от условий синтеза (рис. 3а). Рефлексы на рентгенограммах около 19.3°, 33.2°, 38.7°, 52.2°, 59.2°, 62.8°, 70.5° и 72.9°, которые могут быть отнесены к кристаллографическим плоскостям (001), (100), (101), (102), (110), (111), (103) и (201), во всех случаях указывают на формирование гексагонального β -Ni(OH)₂ (JCPDS #14-0117) [47]. Как в случае термического анализа и ИК-спектроскопии, исследуемые полупродукты можно разделить на те же 4 группы, расположенные в порядке увеличения относительной интенсивности и уменьшения ширины рефлекса (001), что согласуется с уменьшением суммарной потери массы (по данным термического анализа) и уменьшением интенсивности полосы поглощения относящейся к валентным колебаниям OH-группы адсорбированных молекул воды (по данным ИК-спектроскопии): образец 1, образцы 3 и 5, образцы 2 и 4, образцы 6 и 7. При этом необходимо отметить, что для образца 1, который не подвергался дополнительной гидротермальной обработке, помимо сигналов, относящихся к структуре β -Ni(OH)₂ наблюдается малоинтенсивный рефлекс при 2θ 11.3°, что свидетельствует о наличии в составе данного полупродукта в качестве дополнительного компонента α -Ni(OH)₂ (JCPDS #38-0715), характери-

зующегося слоистой кристаллической структурой [48]. Полученные результаты для образца 1 хорошо согласуются с приведенными выше данными ИК-спектроскопии, позволяющими судить об интеркаляции кислотных остатков в межслоевое пространство гидроксида никеля в α -модификации, сопутствующего основному компоненту полученного в соответствующих условиях полупродукта (β -Ni(OH)₂). Таким образом, ужесточение условий гидротермальной обработки и изменение состава дисперсионной среды с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду приводит к интенсификации процесса упорядочивания кристаллической структуры β -модификации гидроксида никеля. Из рентгенограмм порошков после их термообработки при 400°C видно (рис. 3б), что полупродукты полностью разложились, а новый набор рефлексов для всех образцов соответствует кубической кристаллической структуре NiO (JCPDS #78-0643, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [46, 49]. Из различного уширения рефлексов также следует, что условия предварительной гидротермальной обработки полупродуктов существенно влияют на размер кристаллитов, формируемых в результате их дополнительной термообработки порошков оксида никеля. Так, в результате оценки среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) материалов с помощью формулы Дебая–Шеррера [46] было определено, что для образца 1, который не подвергался предварительной гидротермальной обработке, данный параметр имеет значение $4.0 \pm$

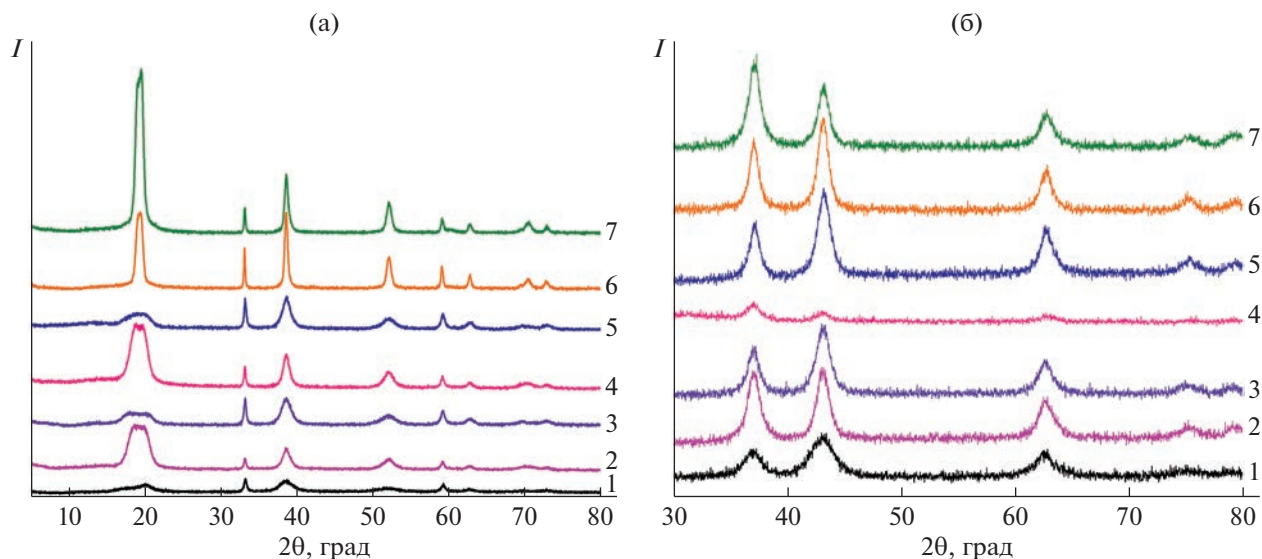


Рис. 3. Рентгенограммы полупродуктов (а) и соответствующих им порошков NiO (б).

± 0.5 нм (табл. 1). Обработка полупродуктов в гидротермальных условиях в зависимости от условий процесса приводит к увеличению среднего размера ОКР в той или иной степени. В частности, обработка полупродуктов в используемых дисперсионных средах при 100°C в течение 6 ч (образцы 2 и 3) или при 150°C в течение 1 ч (образцы 4 и 5) приводит к увеличению среднего размера кристаллитов NiO на 65–80% (до $6.6\text{--}7.2$ нм). Увеличение длительности процесса гидротермальной обработки частиц гидроксида никеля в среде дистиллированной воды при 150°C с 1 до 6 ч (образец 6) приводит к дальнейшему росту среднего размера ОКР более чем в 2 раза (до 8.6 ± 0.8 нм), а дополнительное повышение температуры до 200°C при сохранении остальных условий процесса (образец 7) уже не сопровождается увеличением данного параметра (имеется даже уменьшение в пределах погрешности измерений — до 8.5 ± 0.8 нм), что может свидетельствовать о некоторой стабилизации размера кристаллитов $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ в гидротермальных условиях при 150°C в течение 6 ч. Таким образом, с помощью рентгенофазового анализа было показано, что методом программируемого химического осаждения в качестве полупродукта образуется $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, содержащий примесь $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, в межслоевое пространство которого интеркалируются кислотные остатки. Дополнительная гидротермальная обработка данного полупродукта приводит к формированию однофазного гидроксида никеля в β -модификации, степень упорядоченности кристаллической структуры которого зависит от условий гидротермальной обработки, которые также влияют и на дисперсность формируемого в результате

его дополнительной термообработки при 400°C нанопорошка NiO.

Микроструктура порошков NiO была изучена с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 4). Как видно из микрофотографий, образцы различаются по размеру и форме частиц в зависимости от условий их получения. Так, образец 1 преимущественно состоит из хаотично распределенных между собой нанолистов неопределенной формы размером в латеральной плоскости $25\text{--}70$ нм. Для образцов 2–5, которые дополнительно подвергали гидротермальной обработке в различных дисперсионных средах при 100°C (в течение 6 ч) и 150°C (1 ч), наблюдается более явное формирование оксидных нанолистов, некоторое увеличение их размеров в плоскости (до $30\text{--}100$ нм), а для образцов 2 и 5 на некоторых участках наблюдается самоорганизация в соответствующие слоистые агрегаты. Кроме того, для образца 5 можно заметить тенденцию к формированию более ограненного контура двумерных структур, которая становится более явной при изучении микроструктуры образцов 6 и 7. Так, для указанных двух образцов наблюдается стремление частиц к формированию плоских гексагонов с более ровными ребрами, а также имеет место увеличение их размеров в латеральной плоскости ($100\text{--}200$ нм для образца 6; $130\text{--}300$ нм для образца 7). Для образца 7 также наблюдается самоорганизация формируемых нанопластин в слоистые агрегаты. Из микрофотографий всех исследуемых порошков видно, что они обладают однородной микроструктурой и не содержат каких-либо примесей, отличающихся по своей морфологии.

Более подробно микроструктура формируемых оксидных наноструктур была изучена с по-

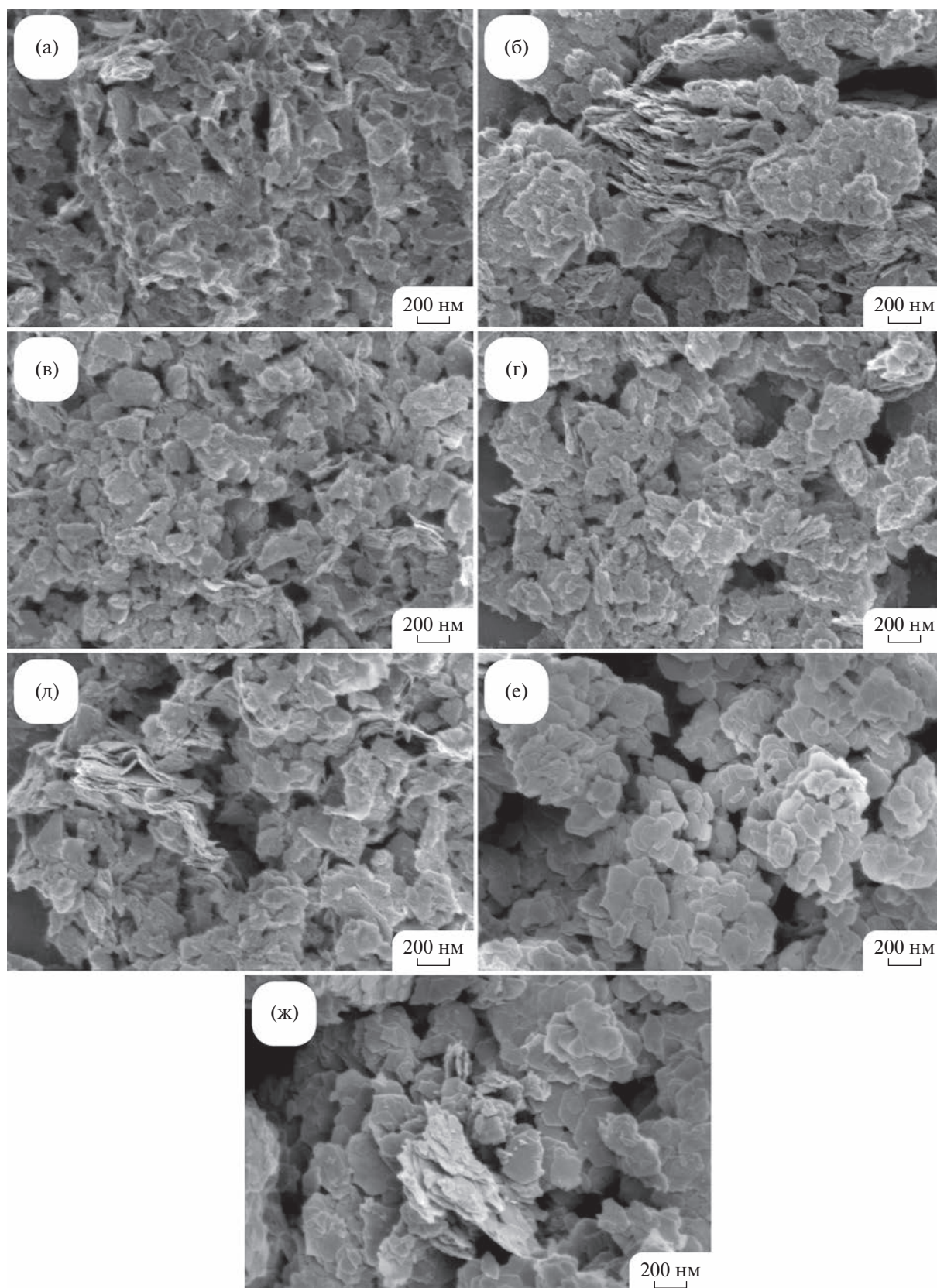


Рис. 4. Микроструктура полученных нанопорошков NiO (по данным РЭМ).

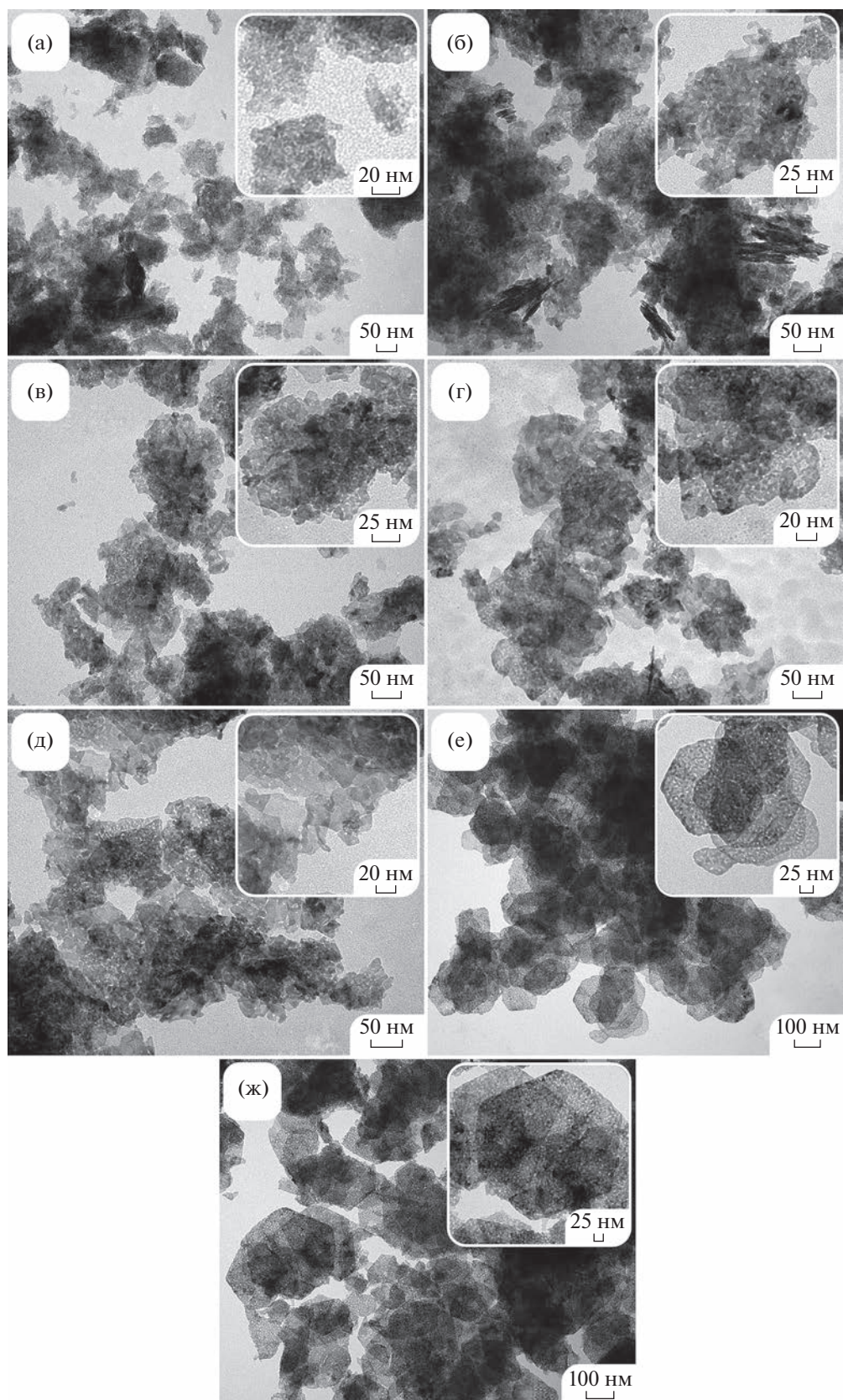


Рис. 5. Микроструктура полученных нанопорошков NiO (по данным ПЭМ).

мощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5). Полученные результаты свидетельствуют о постепенном упорядочивании частиц NiO при ужесточении условий гидротермальной обработки полупродуктов. Так, для образца 1 подтверждается хаотичный характер микроструктуры — стремящиеся к двумерной структуре агломераты сложной формы размером до 70 нм состоят из первичных частиц, которые имеют размер около 3.5 нм, что хорошо согласуется с рассчитанным средним размером ОКР (4.0 ± 0.5 нм). Для образцов 2–5, предшественники которых подвергались гидротермальной обработке умеренной интенсивности, хорошо заметна частичная трансформация агломератов в наноллисты толщиной около 3 нм. При этом в соответствующих условиях формируются двумерные наноструктуры различной формы в латеральной плоскости, хотя в некоторых случаях (например, для образцов 4 и 5) наблюдается тенденция к образованию ровных граней (рис. 5г, 5д). Для образцов 6 и 7 в связи с более жесткими условиями гидротермальной обработки соответствующих полупродуктов микроструктура существенно отличается — форма основного количества наноструктур близка к гексагональным пластинам диаметром около 150 (образец 6) и 200 нм (образец 7). При этом можно заметить, что указанные нанопластины являются пористыми и состоят из первичных частиц размером около 5 нм. Таким образом, показано, что при варьировании условий дополнительной гидротермальной обработки получаемого методом программируемого химического осаждения гидроксида никеля можно контролировать процесс рекристаллизации наночастиц NiO с образованием двумерных наноструктур различной формы и необходимого размера — от наноллистов хаотичной геометрии до плоских гексагонов с варьируемым диаметром.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования изучен процесс синтеза двумерных наноструктур NiO при комбинации программируемого химического осаждения и гидротермальной обработки формируемых полупродуктов в среде дистиллированной воды и водного раствора гидрата аммиака. По результатам синхронного термического анализа наблюдается повышение термической устойчивости и снижение сорбционной способности частиц полупродуктов при ужесточении условий их гидротермальной обработки, а также при изменении состава дисперсионной среды с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду. С помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа было установлено, что в результате химического осаждения формируется β -Ni(OH)₂ с примесью слоистого α -Ni(OH)₂, в межслоевое пространство которого интеркалированы кислотные остатки. Дополни-

тельная гидротермальная обработка полупродуктов приводит к образованию однофазного β -Ni(OH)₂, а ужесточение условий гидротермальной обработки и изменение состава дисперсионной среды с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду приводит к интенсификации процесса упорядочивания кристаллической структуры β -модификации гидроксида никеля. Установлено, что термообработка полупродуктов на воздухе при 400°C в течение 1 ч приводит к образованию нанокристаллических порошков NiO. Так, для образца, который не подвергался предварительной гидротермальной обработке, средний размер ОКР составил 4.0 ± 0.5 нм, а дополнительная гидротермальная обработка полупродукта в зависимости от условий процесса приводит к росту данного параметра до 8.6 ± 0.8 нм. С помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что при варьировании условий дополнительной гидротермальной обработки получаемого методом программируемого химического осаждения гидроксида никеля можно контролировать процесс рекристаллизации наночастиц NiO с образованием двумерных наноструктур различной формы и необходимого размера — от наноллистов хаотичной геометрии до плоских гексагонов с варьируемым диаметром. Таким образом, показано, что предложенная комбинация метода программируемого химического осаждения с последующей гидротермальной обработкой формируемой твердой фазы позволяет тонко управлять микроструктурными характеристиками образующихся наночастиц, их дисперсностью, термической устойчивостью, сорбционной способностью и кристаллической структурой. Благодаря анизотропной микроструктуре получаемых наноматериалов они могут быть эффективно использованы при изготовлении функциональных компонентов современных устройств альтернативной энергетики (электродов суперконденсаторов, твердооксидных топливных элементов и др.), в том числе с применением печатных технологий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1749.2022.1.3 (в части получения нанопорошков NiO). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaqoot M., Diwan P., Kandpal T.C.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 58. P. 477.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.224>
2. *Beccarello M., Di Foggia G.* // *Energies.* 2023. V. 16. № 3. P. 1345.
<https://doi.org/10.3390/en16031345>
3. *Gerard O., Numan A., Krishnan S. et al.* // *J. Energy Storage.* 2022. V. 50. P. 104283.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104283>
4. *Sun Y., Chong W.G.* // *Mater. Horizons.* 2023. V. 10. № 7. P. 2373.
<https://doi.org/10.1039/D3MH00045A>
5. *Nehate S.D., Sundaresh S., Saikumar A.K. et al.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2022. V. 11. № 6. P. 063015.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac774b>
6. *Yu F., Huang T., Zhang P. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 22. P. 235.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.023>
7. *Ramkumar R., Dhakal G., Shim J.-J. et al.* // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 21. P. 3813.
<https://doi.org/10.3390/nano12213813>
8. *Yu M., Wang W., Li C. et al.* // *NPG Asia Mater.* 2014. V. 6. № 9. P. E129.
<https://doi.org/10.1038/am.2014.78>
9. *Ortiz M.G., Visintin A., Real S.G.* // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 883. P. 114875.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114875>
10. *Khalil A., Lalia B.S., Hashaikh R.* // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 14. P. 6624.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9946-z>
11. *Arya S., Verma S.* // *Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) Batteries.* Wiley, 2020. P. 131.
<https://doi.org/10.1002/9781119714774.ch8>
12. *Mozaffari S.A., Mahmoudi Najafi S.H., Norouzi Z.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 368. P. 137633.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137633>
13. *Singh M., Zappa D., Comini E.* // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. № 14. P. 5922.
<https://doi.org/10.1039/D2MA00317A>
14. *Mohd Abd Fatah A.F., Rosli A.Z., Mohamad A.A. et al.* // *Energies.* 2022. V. 15. № 14. P. 5188.
<https://doi.org/10.3390/en15145188>
15. *Bonomo M.* // *J. Nanoparticle Res.* 2018. V. 20. № 8. P. 222.
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4327-y>
16. *Nie C., Zeng W., Jing X. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. V. 29. № 9. P. 7480.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-8739-3>
17. *Qi X., Zheng W., Li X. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 33241.
<https://doi.org/10.1038/srep33241>
18. *Yan X., Tong X., Wang J. et al.* // *Mater. Lett.* 2014. V. 136. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.183>
19. *Pang H., Lu Q., Li Y. et al.* // *Chem. Commun.* 2009. № 48. P. 7542.
<https://doi.org/10.1039/b914898a>
20. *Sun W., Xiao L., Wu X.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 772. P. 465.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.185>
21. *Hou G., Du Y., Cheng B. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. № 11. P. 5981.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01398>
22. *Tong G., Hu Q., Wu W. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 34. P. 17494.
<https://doi.org/10.1039/c2jm31790g>
23. *Yang Z.K., Song L.X., Xu R.R. et al.* // *CrystEngComm.* 2014. V. 16. № 38. P. 9083.
<https://doi.org/10.1039/C4CE00998C>
24. *Liu C., Li C., Ahmed K. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 29183.
<https://doi.org/10.1038/srep29183>
25. *Pang H., Lu Q., Zhang Y. et al.* // *Nanoscale.* 2010. V. 2. № 6. P. 920.
<https://doi.org/10.1039/c0nr00027b>
26. *Kavitha T., Yuvaraj H.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 39. P. 15686.
<https://doi.org/10.1039/c1jm13278d>
27. *Bhosale M.A., Bhanage B.M.* // *Adv. Powder Technol.* 2015. V. 26. № 2. P. 422.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.11.015>
28. *Zhu Y., Cao C., Tao S. et al.* // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. № 1. P. 5787.
<https://doi.org/10.1038/srep05787>
29. *Nakate U.T., Lee G.H., Ahmad R. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 13. P. 15721.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.246>
30. *Taşköprü T., Zor M., Turan E.* // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 70. P. 633.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.032>
31. *Bose P., Ghosh S., Basak S. et al.* // *J. Asian Ceram. Soc.* 2016. V. 4. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jascers.2016.01.006>
32. *Wu J., Yin W.-J., Liu W.-W. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 28. P. 10940.
<https://doi.org/10.1039/C6TA03137D>
33. *Kumar V.M., Polaki S.R., Krishnan R. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 931. P. 167420.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167420>
34. *Tu R., Leng K., Song C. et al.* // *RSC Adv.* 2023. V. 13. № 28. P. 19585.
<https://doi.org/10.1039/D3RA02544F>
35. *Lin J., Jia H., Liang H. et al.* // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. № 3. P. 1700687.
<https://doi.org/10.1002/advs.201700687>
36. *Lin L., Liu T., Miao B. et al.* // *Mater. Lett.* 2013. V. 102–103. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.103>
37. *Xiao H., Yao S., Liu H. et al.* // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2016. V. 26. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.05.007>
38. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1292.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090193>
39. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1633.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110176>
40. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 12. P. 1779.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120160>

41. *Real S.G., Ortiz M.G., Castro E.B.* // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. № 1. P. 233.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3355-8>
42. *Veseem M., Umar A.H.* // Met. Oxide Nanostructures Their Appl. 2010. P. 1.
43. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 138.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020138>
44. *Begum S., Muralidharan V., Ahmedbasha C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 3. P. 1548.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.074>
45. *Abitkar S.B., Dhas S.D., Jadhav N.P. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. V. 32. № 7. P. 8657.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05529-x>
46. *Dudorova D.A., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // Molecules 2023. V. 28. № 6. P. 2515.
<https://doi.org/10.3390/molecules28062515>
47. *He W., Li X., An S. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 10838.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-47120-9>
48. *Zhang J.T., Liu S., Pan G.L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 5. P. 1524.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13578K>
49. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 151984.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546+549.325.2

ФОРМИРОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК MoS₂ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ГИБКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

© 2023 г. Т. Л. Симоненко^{a, *}, Н. П. Симоненко^a, А. А. Землянухин^{a, b},
Ф. Ю. Горобцов^a, Е. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
(государственный университет), Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 19.08.2023 г.

Принята к публикации 26.08.2023 г.

Изучен процесс формирования иерархически организованных пленок MoS₂ на поверхности подложек различной природы гидротермальным методом. С помощью рентгенофазового анализа определено влияние условий синтеза и типа подложки (стеклянная подложка и гибкая углеродная бумага) на кристаллическую структуру сульфидных пленок. С применением растровой электронной микроскопии определено, что пленки на стеклянных подложках состоят из структурных элементов разного типа — плотный сплошной слой из сферических наночастиц, на поверхности которого расположены иерархически организованные сферические агломераты двух типов. Установлено, что на поверхности углеродных волокон, из которых состоит углеродная бумага, сформировалась оболочка из дисульфида молибдена толщиной около 1.5 мкм, состоящая из иерархически организованных нанолayers толщиной менее 10 нм. Для оценки однородности сформированной на поверхности углеродной бумаги пленки MoS₂ построены карты распределения элементов. С помощью атомно-силовой микроскопии определено, что отдельное модифицированное сульфидной пленкой углеродное волокно характеризуется средней квадратической шероховатостью около 13 нм (на площади около 100 мкм²). По данным кельвин-зондовой силовой микроскопии, значение работы выхода электрона с поверхности материала составило 4.53 эВ. Для полученного гибкого электрода на основе иерархически организованных пленки дисульфида молибдена исследованы электрохимические характеристики. Определена удельная емкость, а также стабильность функциональных и микроструктурных свойств полученного электрода суперконденсатора в течение 2000 циклов заряда–разряда. Таким образом, предложенный подход является перспективным для изготовления эффективных иерархически организованных электродов гибких суперконденсаторов на основе MoS₂.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, нанолayers, гидротермальный синтез, пленки, иерархические структуры, суперконденсатор, электрод

DOI: 10.31857/S0044457X23601608, EDN: BYOEJZ

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, сегодня развитие микроэлектроники предполагает не только миниатюризацию ее компонентов, но и повышение их гибкости при сохранении необходимого уровня механической прочности с целью создания портативных гибких (в том числе растягивающихся) и носимых устройств/интеллектуальных систем, таких как гибкие дисплеи, смарт-часы, умная одежда, миниатюрные физиологические датчики и газовые сенсоры [1, 2]. Обеспечение надежного электропитания подобных современных гаджетов требует разработки современных систем хранения энергии,

характеризующихся высокой плотностью мощности и энергии, длительным ресурсом работы, способностью выдерживать необходимое количество циклов сгибания–разгибания (растяжения–сжатия) при поддержании высокого уровня рабочих характеристик, а также имеющих небольшие габариты и массу [3]. Значительное внимание в данном контексте привлекают электрохимические источники, такие как литий- и натрий-ионные аккумуляторы, а также суперконденсаторы [4]. Несмотря на то, что аккумуляторы на сегодняшний день распространены более широко, они имеют ряд существенных недостатков по сравне-

нию с суперконденсаторами, в частности, характеризуются меньшим количеством рабочих циклов заряда–разряда, содержат компоненты, как правило, нестабильные на воздухе и являющиеся достаточно токсичными, что может накладывать жесткие требования к герметизации подобных устройств и соблюдению особых правил их хранения, эксплуатации и утилизации [5]. В свою очередь суперконденсаторы демонстрируют более высокие значения плотности мощности по сравнению с аккумуляторами, повышенную скорость заряда–разряда, а также могут быть изготовлены из относительно безопасных материалов, что делает их более простыми в обращении, а также наносит меньший ущерб окружающей среде [6, 7]. Тем не менее, слабой стороной суперконденсаторов на практике является относительно низкая плотность энергии, а также низкая циклическая стабильность. Решение обозначенных проблем требует создания электродных материалов, обладающих высокой удельной емкостью и скоростью переноса заряда в процессе своей работы [8, 9].

Создание гибких электродных наноструктур требует тщательного выбора материала подложки с точки зрения ее механических характеристик (гибкость, растяжимость), шероховатости, толщины, плотности, химической инертности по отношению к активному материалу электрода и электролиту, термической стабильности (в рабочем диапазоне температур от –40 до +70°C) и коммерческой доступности [10]. Подложки на основе углеродных материалов (углеродная бумага, углеродная ткань, углеродная вуаль), сочетающие высокую электропроводность, необходимый уровень прочности и гибкости, являются перспективным для формирования на их поверхности электродных покрытий различной толщины с использованием различных подходов [11, 12].

В качестве активного материала электрода все большую популярность приобретают слоистые квазидвумерные материалы, в частности дихалькогениды переходных металлов, которые характеризуются высокой электрохимической и каталитической активностью [13]. В частности, дисульфид молибдена, имеющий несколько полиморфных (1T, 1T', 2H, 3R), которые в зависимости от координации атомов молибдена с атомами серы, а также от последовательности расположения атомных плоскостей, могут иметь как полупроводниковый характер проводимости, так и достигать сверхпроводимости [14]. Кроме того, для слоистой структуры MoS₂ характерно большое межплоскостное расстояние (порядка 6.15 Å), что облегчает процессы диффузии и интеркаляции ионов электролита в структуру материала [15, 16]. В настоящее время используются различные синтетические подходы (механическая и жидкофазная эксфолиация [17], вакуумное распыление [18, 19], физическое [20, 21] и химическое [22, 23] осаждение из газовой фазы,

атомно-слоевое осаждение [24, 25], гидротермальный [26, 27] и сольвотермальный [28, 29] методы синтеза) с целью осуществления так называемого структурного инжиниринга наноматериалов на основе дисульфида молибдена с требуемой кристаллической структурой и уровнем ее дефектности, а также микроструктурой, что оказывает определяющее влияние на функциональные характеристики итогового материала. Среди указанных методов необходимо особо отметить гидротермальный синтез, среди преимуществ которого можно выделить возможность формировать не только нанопорошки, но и пленки необходимой толщины на поверхности подложек различного типа, возможность влиять на фазовый состав, степень кристалличности, а также эволюцию микроструктуры получаемых материалов [30–34].

Цель работы – изучение процесса формирования иерархически организованных пленок MoS₂ на поверхности подложек различной природы (в том числе гибких) гидротермальным методом и оценка электрохимических характеристик сформированных гетероструктур в качестве компонентов гибких суперконденсаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование иерархически организованных пленок MoS₂ на поверхности стеклянных подложек и подложек из углеродной бумаги осуществляли с помощью гидротермального метода. В качестве реакционной системы использовали водный раствор парамолибдата аммония ((NH₄)₆Mo₇O₂₄, *c*(Mo) = 0.05 моль/л) и тиомочевину (CS(NH₂)₂, *c* = 0.50 моль/л). В типичном эксперименте соответствующую предварительно очищенную подложку вертикально размещали в тefлоновой вставке стального автоклава (объем автоклава составлял 5 мл), куда далее с помощью дозатора постепенно добавляли 2 мл реакционной системы. Таким образом, степень заполнения автоклава составила 40%. Далее проводили нагрев автоклава в муфельной печи со скоростью 1.5 град/мин до целевой температуры (для стеклянных подложек: 200, 210 или 220°C; для углеродной бумаги: 220°C), с последующей выдержкой при заданной температуре в течение 2 ч. После естественного охлаждения реакционной системы (в течение 15 ч) образец извлекали и промывали дистиллированной водой, а также подвергали сушке при 50°C в течение 2 ч в сушильном шкафу в режиме конвекции.

Исследование кристаллической структуры образцов было проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 5°–80° на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK_α-излучением (λ = 1.5418 Å, Ni-фильтр, *E* = 40 кэВ, *I* = 40 мА, разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с) и дифрактометре Naoyuan DX-27mini

($E = 40$ кэВ, $I = 12$ мА, разрешение 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроструктурные характеристики сформированных пленок MoS_2 были изучены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (двухлучевая рабочая станция Carl Zeiss NVision-40) с применением детекторов вторичных электронов (детектор Эверхарта—Торнли SE2, внутрилинзовый детектор InLens) при ускоряющем напряжении 1 кВ. Элементный анализ и построение карт распределения элементов по поверхности исследуемых материалов выполняли в рамках SEM с использованием системы рентгеноспектрального элементного микроанализа INCA X-MAX 80 (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ и фокусном расстоянии 5 мм.

Поверхность углеродной бумаги с нанесенной пленкой дисульфида молибдена исследовалась различными методиками в рамках атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT). Так, с помощью полуконтактной методики была изучена топография материала, параллельно генерировали изображение методом кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ), позволившее получить карты распределения поверхностного потенциала для участков поверхности. На основании на данных карт были рассчитаны значения работы выхода электронов с поверхности исследуемого образца. В контактном режиме при подведении зонда к поверхности образца были построены карты распределения силы тока на участке поверхности образца между зондом и покрытием при приложении электрического напряжения 3 В, также в данном режиме были записаны вольт-амперные характеристики в отдельных точках на поверхности пленки дисульфида молибдена. Для всех измерений использовали зонд серии ETALON с проводящим покрытием на основе W_2C (ScanSens) с радиусом скругления кончика <35 нм; резонансная частота составляла 356 кГц.

Электрохимические свойства полученного образца изучали с использованием потенциостат-гальваностата P-40X, оснащенного модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M, в рамках трехэлектродной схемы в среде водного раствора Na_2SO_4 ($c = 1$ моль/л). Углеродная бумага с выращенной на ее поверхности пленкой дисульфида молибдена (масса MoS_2 составляла 8.5 мг) являлась в данном случае рабочим электродом, а Ag/AgCl -электрод и графитовый стержень использовали в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода, соответственно. Характеризацию полученного материала проводили методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда—разряда, а также спектроскопии электрохимического импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура пленок MoS_2 , сформированных на поверхности стеклянных подложек, была изучена с помощью РФА. Как видно из соответствующих рентгенограмм (рис. 1), температура гидротермального синтеза существенно влияет на фазовый состав полученных материалов. В частности, при повышении температуры с 200 до 220°C рефлекс (002) смещается в область больших углов (с 10° до 13°), что может свидетельствовать о переходе от метастабильной моноклинной (1T-MoS_2) к гексагональной (2H-MoS_2 , JCPDS #37-1492) кристаллической структуре [35]. Для всех образцов на рентгенограммах присутствуют узкие рефлексы при 31.5° и 34.5° , относящиеся к кристаллографическим плоскостям (100) и (102) фазы 2H-MoS_2 . Сигнал, расположенный при 28.9° , авторы [36] относят к кристаллографической плоскости (004) и связывают со степенью поперечного роста двумерных сульфидных наноструктур (интенсивность рефлекса растет с уменьшением толщины слоя). При этом в указанной работе отмечено, что интенсивность данного рефлекса уменьшается при повышении температуры синтеза. В нашем случае наблюдается обратная картина — при повышении температуры гидротермальной обработки интенсивность данного сигнала растет, что может быть связано с уменьшением толщины образующихся нанолayers MoS_2 . Наблюдаемые рефлексы (наиболее интенсивные для пленки, выращенной при 210°C), расположенные при 18.8° и 47.2° (обозначенные маркером *), указанные авторы связывают с тем, что соответствующие условия не являются достаточными для кристаллизации MoS_2 , не относя данные сигналы к какой-то конкретной фазе. Авторы работы [37] относят указанные сигналы к кристаллографическим плоскостям (004) и (200). Так, рефлекс второго порядка (004) более ярко выражен при одновременном смещении сигнала (002) в малоугловую область, что связано с образованием фазы 1T-MoS_2 в результате интеркаляции катионов аммония. В связи с этим в нашем случае на поверхности стеклянных подложек при 200 и 210°C , вероятно, были сформированы гибридные пленки $1\text{T}@2\text{H-MoS}_2$ [38]. Пленка, выращенная на поверхности стеклянной подложки при 220°C , как видно из рентгенограммы, характеризуется гораздо меньшей интенсивностью соответствующих рефлексов, а также смещением сигнала (002) в область больших углов, что свидетельствует о формировании об образовании модификации 2H-MoS_2 с гораздо меньшей долей фазы 1T-MoS_2 . Таким образом, по данным РФА пленок MoS_2 , сформированных на поверхности стеклянных подложек, повышение температуры гидротермального синтеза с 200 до 220°C приводит к переходу от гибридной структуры $1\text{T}@2\text{H-MoS}_2$ к

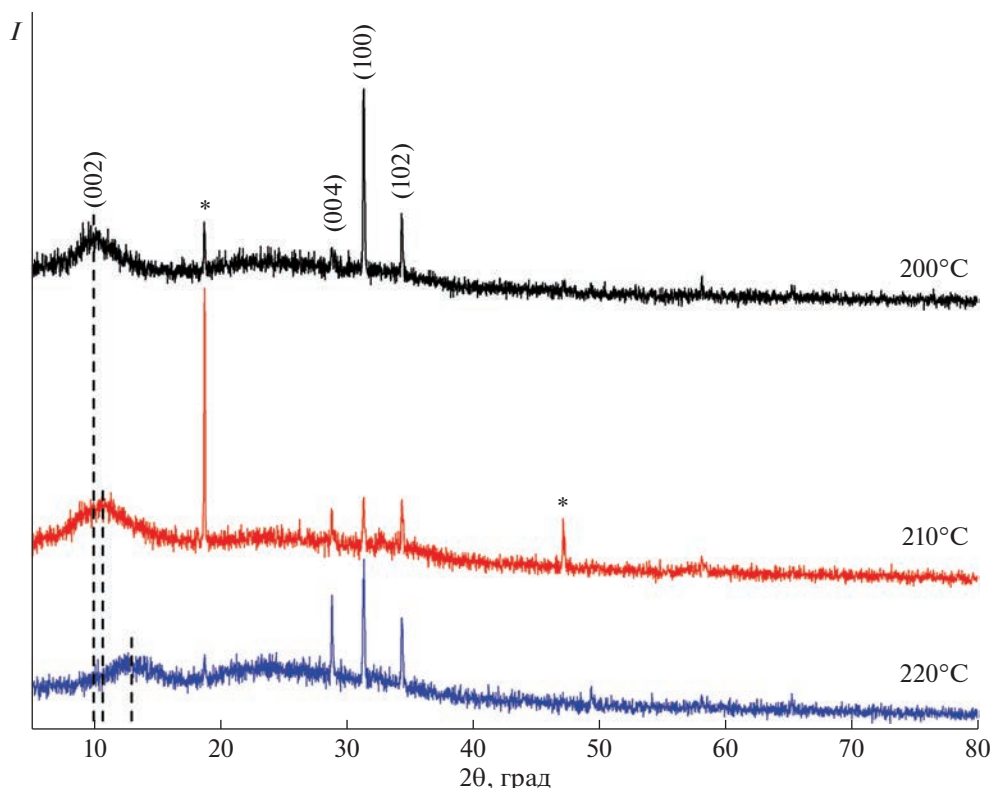


Рис. 1. Рентгенограммы пленок MoS₂, сформированных на поверхности стеклянных подложек при различных температурах.

гексагональной фазе 2H-MoS₂ при постепенном уменьшении доли метастабильной 1T-модификации, что, вероятно, связано с уменьшением толщины нанолистов дисульфида молибдена.

Микроструктурные характеристики выращенных на поверхности стеклянных подложек пленок MoS₂ были изучены с помощью РЭМ. Из соответствующих микрофотографий видно (рис. 2), что материалы состоят из структурных элементов разного типа. Так, во всех случаях наблюдается плотный сплошной слой из сферических наночастиц со средним размером около 70 нм. На поверхности указанного слоя расположены иерархически организованные сферические агломераты, состоящие из нанолистов дисульфида молибдена толщиной менее 10 нм. Данные агломераты подразделяются на два типа — сферические образования диаметром 1–2 мкм и более крупные размером около 4 мкм. При этом можно заметить, что на поверхности практически каждого крупного иерархически организованного агломерата присутствует один или несколько ограниченных кристаллов размером 1–5 мкм (рис. 2б, 2д, 2з), образующихся, вероятно, в процессе рекристаллизации указанных агломератов дисульфида молибдена. С учетом достаточно большого размера данных кристаллов, предположительно, именно им соот-

ветствуют узкие рефлексy на рентгенограммах. Из микрофотографий видно, что при повышении температуры синтеза с 200 до 220°C увеличивается количество сферических иерархически организованных агломератов первого типа (меньшего размера). Кроме того, при температуре гидротермальной обработки 220°C на поверхности сульфидной пленки образуется наименьшее количество крупных агломератов сопутствующих им монокристаллов. Таким образом, многокомпонентная микроструктура нанесенных на поверхность стеклянных подложек пленок MoS₂ хорошо отражает результаты РФА материалов. В связи с тем, что пленка, выращенная при 220°C (в течение 2 ч), характеризуется наименьшим количеством крупных агломератов и монокристаллов, данный режим был выбран для дальнейшего формирования пленки MoS₂ на поверхности углеродной бумаги.

Кристаллическая структура сформированной на поверхности углеродной бумаги пленки дисульфида молибдена была изучена с применением РФА. Полученные результаты (рис. 3) в значительной степени отличаются от данных для пленки MoS₂, выращенной при аналогичных условиях (220°C, 2 ч) на поверхности стеклянной подложки. Так, в данном случае набор рефлексов, по мнению авторов [15], относится не к 2H-модификации,

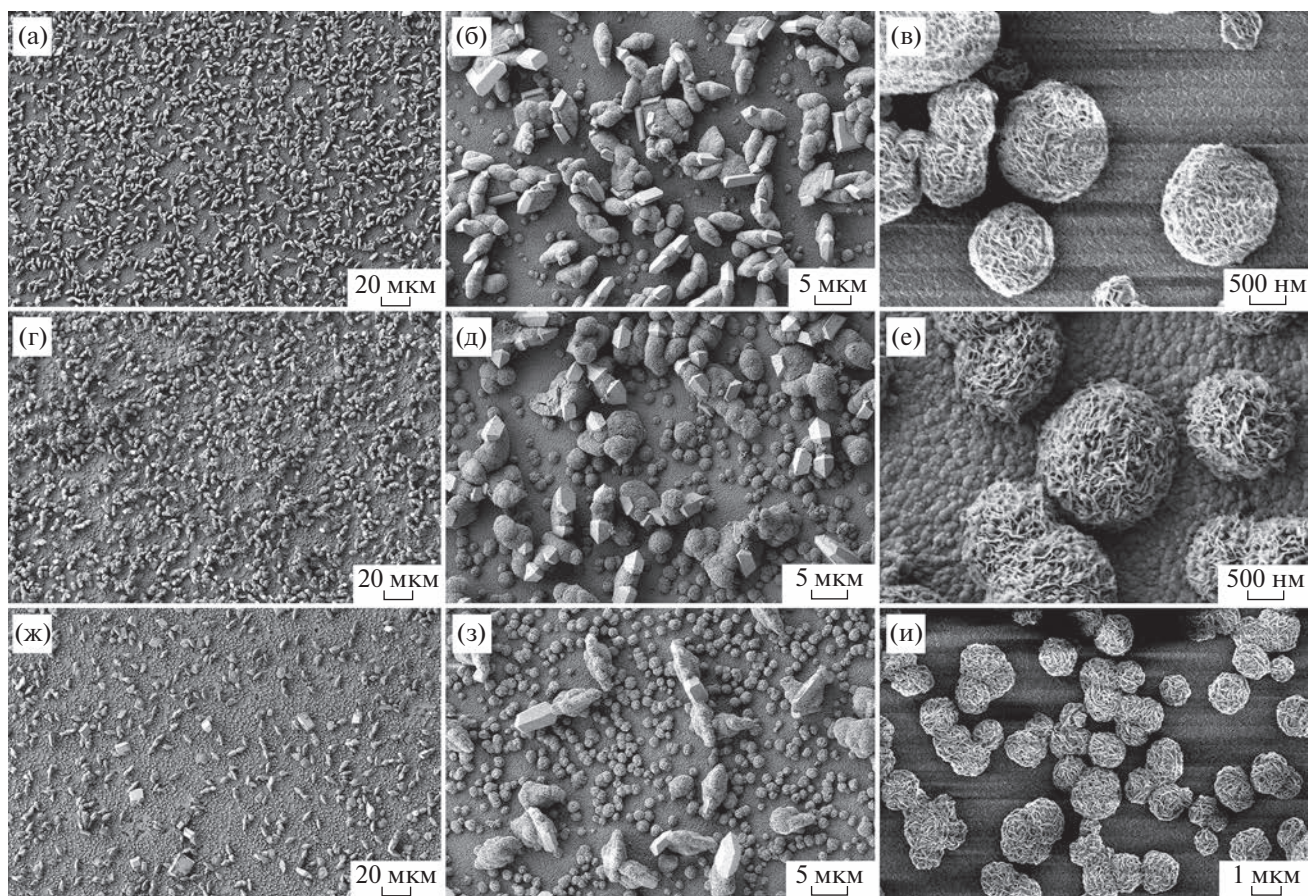


Рис. 2. Микроструктура пленок MoS_2 , сформированных на поверхности стеклянных подложек при различных температурах: а, б, в – 200°C ; г, д, е – 210°C ; ж, з, и – 220°C (по данным РЭМ).

а к димеризованной фазе $1\text{T}'\text{-MoS}_2$. В связи с метастабильностью фазы $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ в форме объемного материала ее кристаллическая структура до сих пор достоверно не решена. Некоторое смещение рефлексов в данном случае относительно рентгенограммы аналога (искаженная структура 1T-WS_2) связано с уменьшением объема элементарной ячейки из-за меньшего размера атома молибдена. Уширенные рефлексы подтверждают высокодисперсное состояние сформированной пленки дисульфида молибдена, а характер рентгенограммы хорошо согласуется с морфологией типа нанолитов. На рентгенограмме исследуемого образца сигнал около 25° относится к материалу подложки (углеродной бумаге) [39]. Каких-либо кристаллических примесей или смеси фаз (в отличие от пленок на стеклянных подложках) в составе полученной пленки зафиксировано не было. Таким образом, результаты РФА выращенных в гидротермальных условиях пленок MoS_2 свидетельствуют о значительном влиянии материала подложки на кристаллическую структуру формируемого дисульфида молибдена.

Результаты РЭМ свидетельствуют, что на поверхности углеродных волокон (толщиной 7–10 мкм), из которых состоит углеродная бумага, сформировалась оболочка из дисульфида молибдена толщиной около 1.5 мкм (рис. 4). Как видно из микрофотографий, сульфидная оболочка состоит из иерархически организованных нанолитов толщиной менее 10 нм. Кроме того, на поверхности пленки наблюдаются сферические агломераты из упорядоченных аналогичным образом нанолитов MoS_2 , что является характерным для фазы $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ [15]. Из полученных результатов анализа микроструктуры исследуемого материала можно заметить, что в отличие от пленок, сформированных на поверхности стеклянных подложек, на поверхности углеродной бумаги пленка дисульфида молибдена состоит исключительно из иерархически организованных нанолитов MoS_2 , что хорошо согласуется с данными РФА материала. В частности, на рентгенограмме образца отсутствуют узкие интенсивные рефлексы, что дополнительно подтверждает их отнесение к крупным монокристаллам, характерным для пленок на поверхности стеклянных подложек.

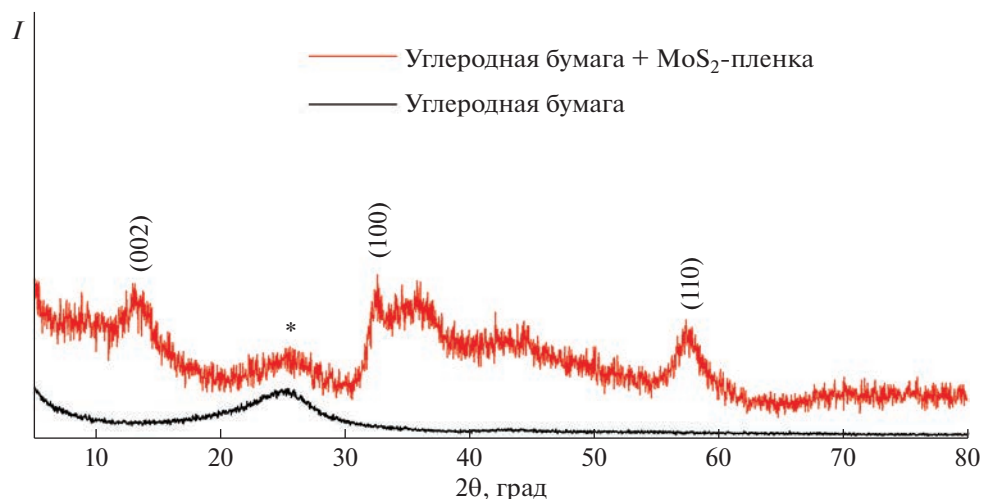


Рис. 3. Рентгенограммы исходной углеродной бумаги и после нанесения на ее поверхность пленки MoS₂ (маркером * обозначен основной сигнал от углеродной бумаги).

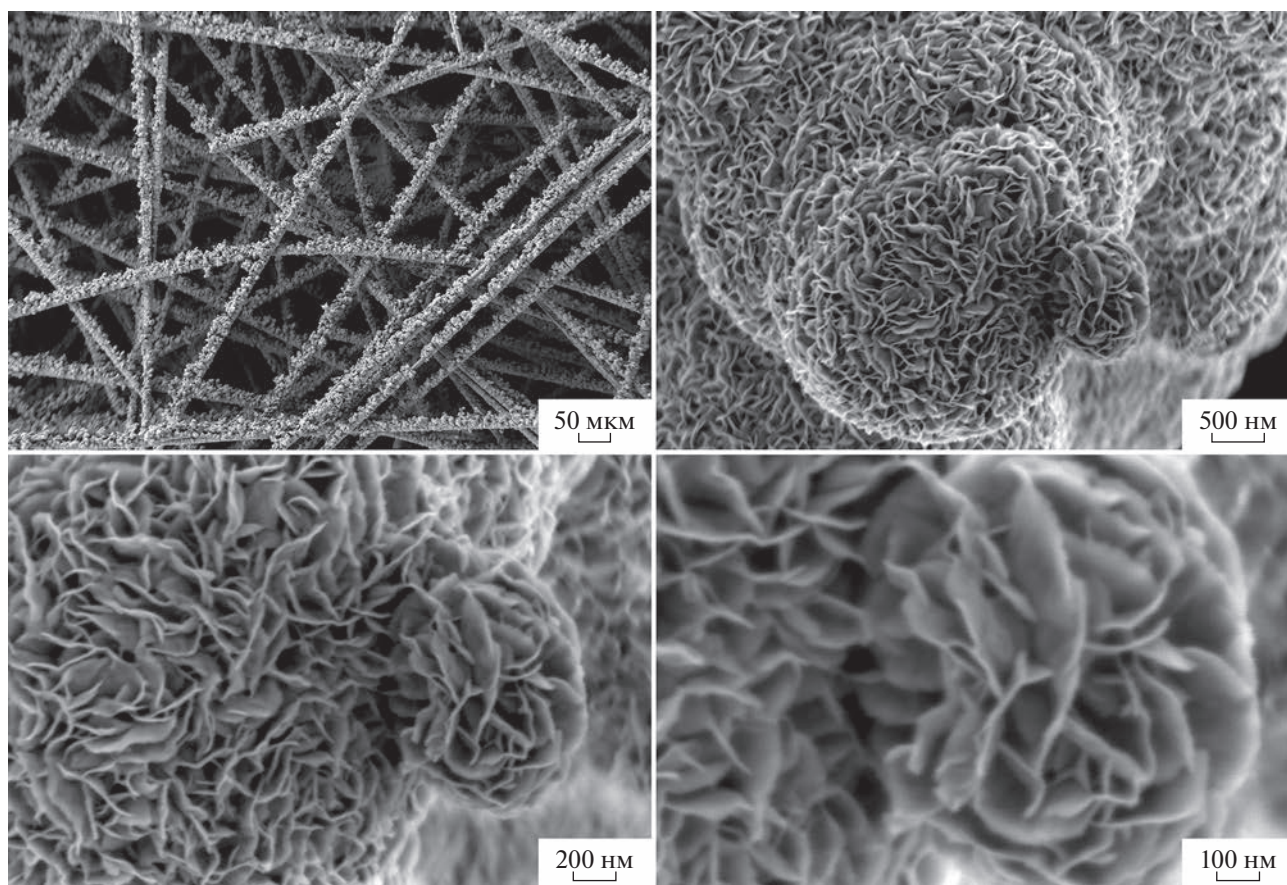


Рис. 4. Микроструктура иерархически организованной пленки MoS₂ на поверхности волокон углеродной бумаги (по данным РЭМ).

С помощью рентгеноспектрального элементного микроанализа был изучен химический состав пленки MoS₂, выращенной на поверхности углеродной бумаги. Так, при изучении поверхно-

сти отдельного модифицированного сульфидной пленкой углеродного волокна было определено атомное соотношение c_S/c_{Mo} , составившее 2.07, что свидетельствует о формировании пленки задан-

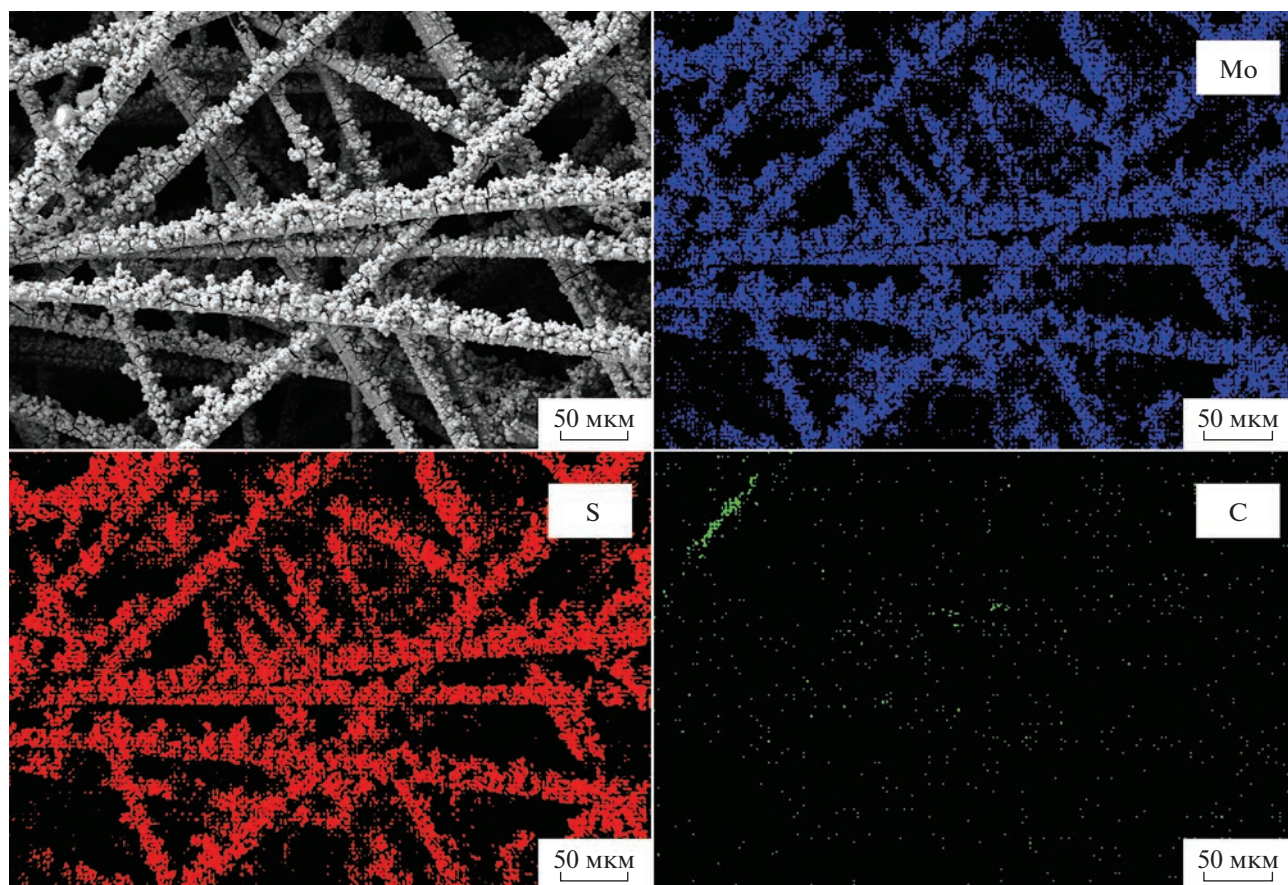


Рис. 5. Карты распределения элементов (Mo, S и C) по поверхности полученного гибкого композитного электрода “углеродная бумага + MoS₂-пленка”.

ного состава (MoS₂). Кроме того, были построены карты распределения элементов (Mo, S и C) по поверхности полученного композитного электрода (рис. 5). Как видно из полученных результатов, молибден и сера равномерно распределены по поверхности углеродных волокон, что дополнительно свидетельствует об однородной микроструктуре сформированной иерархически организованной пленки дисульфида молибдена. Карта распределения углерода по поверхности образца позволяет наблюдать существенный сигнал от углеродного волокна лишь на одном участке. Таким образом, по данным рентгеноспектрального элементного микроанализа, на поверхности углеродных волокон модифицируемой подложки сформировалась однородная иерархически организованная оболочка целевого состава (MoS₂). Каких-либо примесей, отличающихся по химическому составу или микроструктурным характеристикам, в составе материала обнаружено не было.

Поверхность оболочки MoS₂ на отдельном углеродном волокне, из которых состоит углеродная бумага, была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 6). Полученные резуль-

таты хорошо согласуются с данными РЭМ. Так, видно, что пленка состоит из сферических агломератов размером 500–900 нм. Материал при этом характеризуется достаточно равномерной морфологией – на площади 100 мкм² средняя квадратическая шероховатость составляет всего 13 нм (рис. 6а). Тонкие наноленты на топографических изображениях имеют вид несколько утолщенных вытянутых структур, что объясняется искажениями от формы кончика зонда и особенностями его взаимодействия с поверхностью материала. Ширина соответствующих двумерных наноструктур варьируются в основном от 50 до 170 нм (рис. 6б), что также хорошо согласуется с данным РЭМ. Карта распределения поверхностного потенциала (рис. 6в) отражает достаточно равномерную структуру материала: разброс значений потенциала составил всего 14 мВ, причем нельзя выделить отдельные области, заметно различающиеся по величине данного параметра. Данный факт свидетельствует о высокой электрической проводимости сформированной пленки MoS₂, что также подтверждается результатами картирования распределения силы тока по поверхности сульфид-

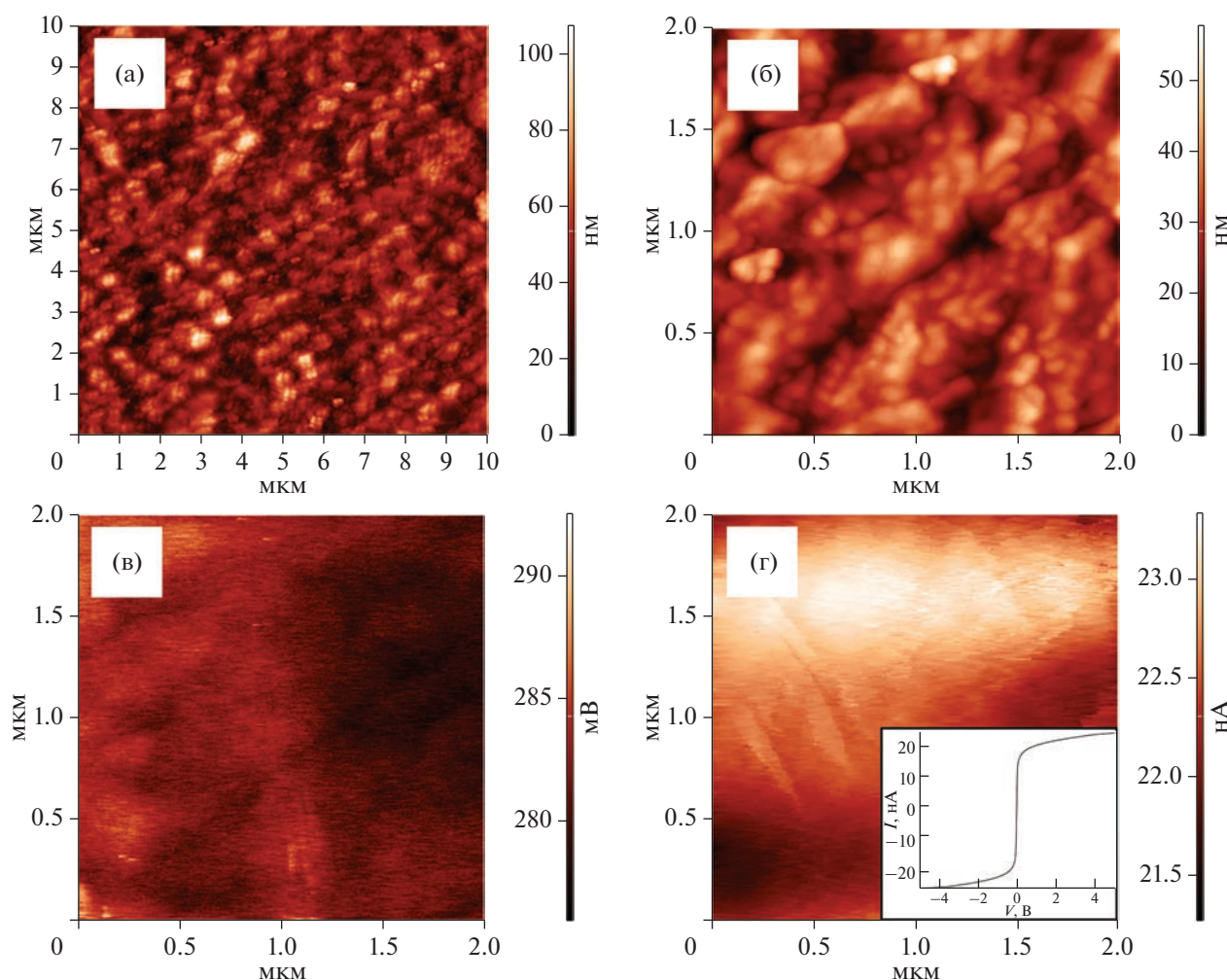


Рис. 6. Результаты АСМ пленки MoS₂ на поверхности отдельного углеродного волокна: а, б — топография, в — карта распределения поверхностного потенциала (по данным КЗСМ), г — карта распределения силы тока по поверхности исследуемого участка (врезка — вольт-амперная характеристика для отдельной точки на поверхности сульфидной пленки).

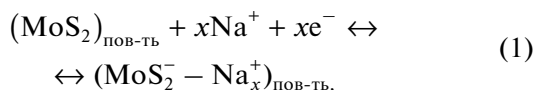
ной пленки (рис. 6г): видно, что на исследованном участке между образцом и зондом течет значительный ток — в среднем 22 нА. Вольт-амперная характеристика материала, записанная с отдельной точки на поверхности сульфидной пленки (рис. 6г, врезка), также свидетельствует о высокой электропроводности образца: на участках, где не наводится нелинейность из-за особенностей конструкции сканирующего зондового микроскопа (при значении силы тока менее 12 нА), наблюдается прямая и резкий рост силы тока от поданного электрического напряжения, что характерно для омического контакта — между двумя материалами с высокой проводимостью. Это хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым дисульфид молибдена является полупроводником с высокой электропроводностью, рассматриваемым как возможная альтернатива кремнию в транзисторах [40]. Из результатов сканирования поверх-

ности пленки MoS₂ в режиме КЗСМ также было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности материала, которое составило 4.53 эВ и хорошо согласуется с литературными данными, где величина работы выхода электрона варьируется в диапазоне 4.53–5.50 эВ [41, 42]. Следует отметить, что в нашем случае значение работы выхода электрона совпадает с величиной данного параметра (4.53 эВ) для нанолистов MoS₂, полученных при деламинировании частиц MoS₂ [41].

Далее в рамках трехэлектродной схемы были исследованы электрохимические характеристики полученного гибкого электрода на основе иерархически организованной пленки дисульфида молибдена, выращенной на поверхности углеродной бумаги. Циклические вольтамперограммы для чистой углеродной бумаги и образца с выращенной пленкой MoS₂ (рис. 7а), записанные при скоро-

сти развертки потенциала 200 мВ/с, являются симметричными и имеют форму, стремящуюся к прямоугольной, что характерно для суперконденсатора, накапливающего заряд по принципу двойного электрического слоя. Видно, что во всем исследуемом диапазоне потенциалов (от -0.8 до 0.2 В) материал чистой подложки демонстрирует величину тока примерно на порядок ниже по сравнению с электродом, поверхность которого покрыта пленкой активного материала MoS_2 , что свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе подложки в величину общей емкости электрода. Повышение скорости развертки потенциала с 5 до 200 мВ/с при исследовании электрода (рис. 7б) сопровождается увеличением значений токов, а также площади под кривыми, при этом не наблюдается искажений формы вольтамперограмм даже при высоких скоростях сканирования потенциала. Подобное поведение указывает на высокую способность активного материала электрода к накоплению заряда, а также на необходимый уровень кинетических характеристик.

В работах [9, 43] показано, что накопление заряда сульфидом молибдена обусловливается протеканием двух обратимых процессов: физической адсорбцией протонов или катионов металлов из электролита на поверхности межфазной границы MoS_2 -электрод/электролит с образованием двойного электрического слоя (процесс 1), а также хемосорбцией, в ходе которой протоны или катионы металла могут диффундировать в межслоевые пространства MoS_2 , участвуя в окислительно-восстановительных реакциях (процесс 2). Описанные механизмы могут быть представлены в виде следующих схем [44]:



При этом уточняется, что величина вклада двух указанных процессов в общую величину емкости в разных электролитах может существенно различаться [43]. Чаще всего при создании электродных материалов суперконденсаторов на основе дисульфида молибдена в качестве компонентов электролитов используют сульфаты натрия или лития [9, 44, 45], серную кислоту [43, 46], а также гидроксиды и хлориды калия или натрия [47–49]. Тем не менее, несмотря на значительное количество исследований по данному вопросу, данные об оптимальном составе и концентрации электролита существенно разнятся, что также может быть обусловлено различными типами микроструктур, а также фазовым составом исследуемых электродных материалов на основе MoS_2 .

С целью более детального анализа емкостных характеристик сформированного электродного

материала были проведены исследования с помощью гальваностатического заряда–разряда. Все полученные кривые (рис. 7в) характеризуются формой, близкой к треугольной, что свидетельствует о преимущественном вкладе работы двойного электрического слоя в процесс накопления заряда. Расчет величин удельной емкости (C_g) исследуемого электродного материала проводили с использованием кривых разряда согласно уравнению [50]:

$$C_g = (I\Delta t)/m\Delta V, \quad (3)$$

где I – величина постоянного тока, А; Δt – время разряда, с; m – масса активного материала электрода, г; ΔV – изменение потенциала в процессе разряда.

Исходя из полученных данных гальваностатического заряда–разряда было установлено, что увеличение плотности тока от 0.35 до 0.59 А/г приводит к снижению величины C_g от 180.4 до 59.6 Ф/г (рис. 7г). Подобное уменьшение емкости является типичным для электродов суперконденсаторов и связано с тем, что при повышенной плотности тока ионы электролита, участвующие в процессе переноса заряда, не успевают проникать в поры материала и взаимодействуют лишь с ограниченным количеством активных центров на поверхности, тогда как при понижении плотности тока заряженные частицы проникают на большую глубину материала, обеспечивая наиболее эффективное взаимодействие активных центров поверхности с электролитом [6]. Тестирование циклической стабильности электродного материала в течение 2000 циклов при 0.59 А/г (рис. 7д) показало, что величина удельной емкости сохраняется на уровне 89%.

Использование спектроскопии электрохимического импеданса позволило дополнительно изучить функциональные характеристики полученного электродного материала. Представленный на рис. 7е спектр импеданса, записанный в диапазоне частот 100 кГц–0.1 Гц, состоит из двух полуокружностей. Согласно приведенной эквивалентной схеме (рис. 7е, врезка), пересечение годографа с реальной осью координат в области высоких частот соответствует объемному сопротивлению электролита и электрода (R_s). Первая небольшая полуокружность в области высоких частот может относиться к сопротивлению (R_{ct1}) и электрохимической емкости (CPE_1) тонкого пассивирующего слоя, который может формироваться в приповерхностной области электрода в процессе его взаимодействия с электролитом в процессе заряда–разряда активного материала [51]. Вторая полуокружность в диапазоне средних частот отвечает сопротивлению переноса заряда (R_{ct2}) и емкости (CPE_2) двойного электрического слоя MoS_2 -электрода [52]. Линейная компонента полученного спектра импеданса в области низких частот мо-

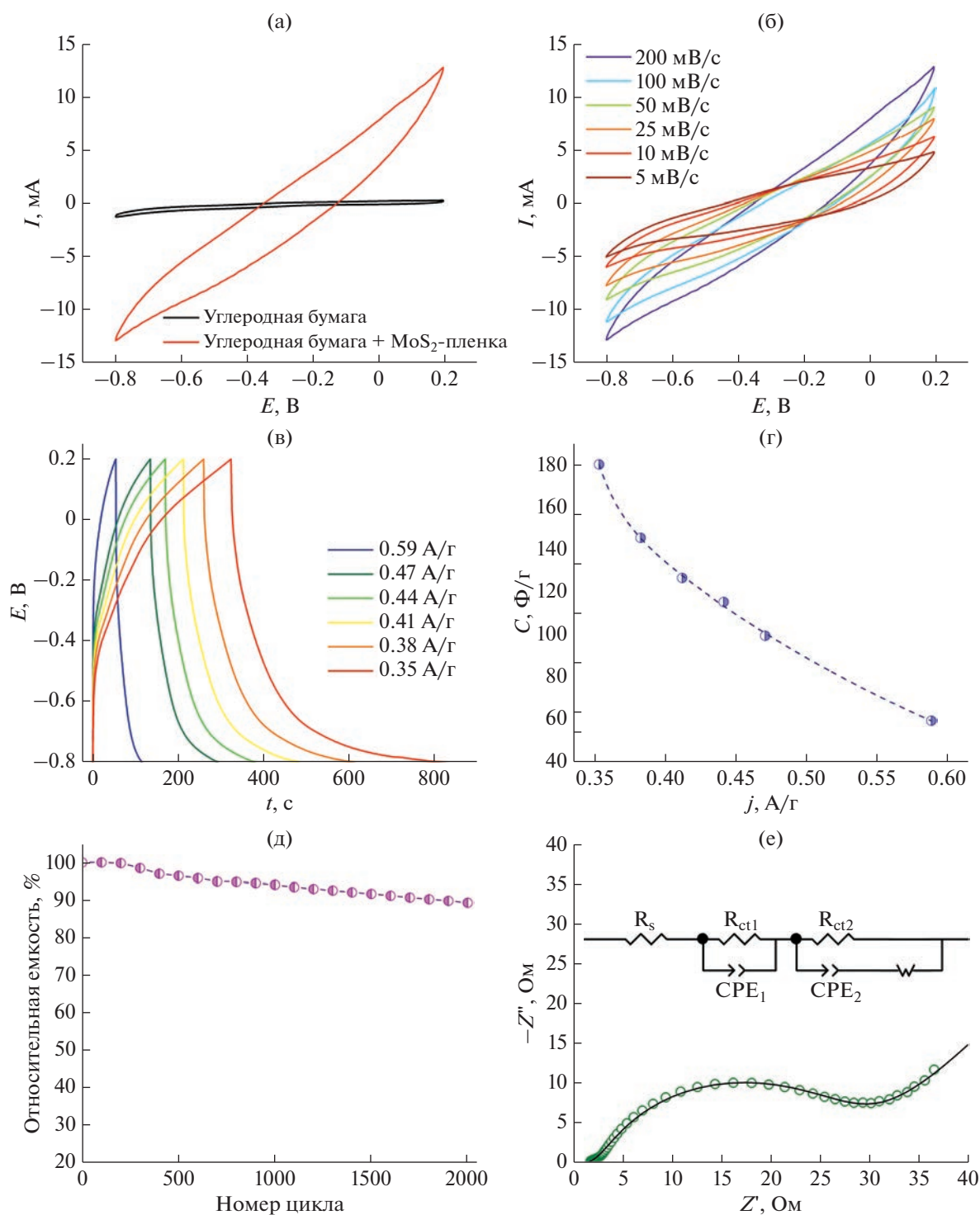


Рис. 7. Результаты электрохимических исследований электрода «углеродная бумага + MoS₂-пленка». а – сравнение циклических вольтамперограмм электрода и чистой углеродной бумаги при скорости развертки потенциала 200 мВ/с, б – циклические вольтамперограммы электрода при различных скоростях развертки потенциала, в – гальваностатические заряд-разрядные кривые электрода при различной плотности тока, г – зависимость величины удельной емкости электрода от удельного тока, д – циклическая стабильность электрода в течение 2000 циклов его заряда-разряда при плотности тока 0.59 А/г, е – спектр электрохимического импеданса электрода и соответствующая ему эквивалентная схема (врезка).

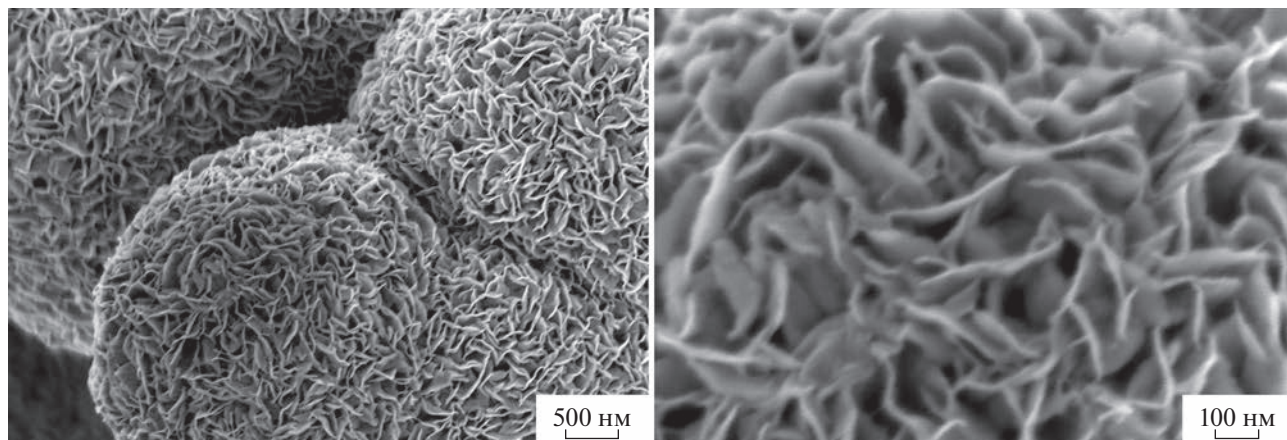


Рис. 8. Микроструктура иерархически организованной пленки MoS_2 на поверхности волокон углеродной бумаги после проведения электрохимических измерений.

жет быть описана импедансом Варбурга, соответствующим процессам диффузии ионов электролита к активным центрам электродного материала.

Таким образом, величины емкости пленки MoS_2 , выращенной на поверхности углеродной бумаги, в целом соответствуют значениям, представленным в работах по созданию электродов суперконденсаторов на основе аналогичных материалов [6, 53, 54]. При этом сформированный в настоящей работе электрод продемонстрировал высокую циклическую стабильность, что является важным фактором при разработке надежных устройств с длительным сроком эксплуатации. Кроме того, в ходе исследования было показано, что предложенная методика гидротермального синтеза дает возможность эффективного формирования соответствующих электродных наноструктур без необходимости использования дополнительных связующих при создании перспективных компонентов гибких суперконденсаторов планарного типа.

Микроструктура исследуемого композитного электрода была изучена после проведения электрохимических измерений для оценки степени трансформации структуры пленки дисульфида молибдена. Как видно из микрофотографий (рис. 8), микроструктурные характеристики пленки MoS_2 не претерпели существенных изменений по сравнению с исходным состоянием. Так, как и до проведения электрохимических измерений, материал состоит из иерархически организованных нанолистов толщиной менее 10 нм. Каких-либо дефектов в виде образований, отличающихся по дисперсности и микроструктуре от основного материала сульфидной пленки, обнаружено не было. Таким образом, полученный композитный электрод продемонстрировал достаточно высокую эффективность и стабильность микроструктуры в выбранных условиях электрохимических измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс формирования иерархически организованных пленок MoS_2 на поверхности подложек различной природы гидротермальным методом и проведена оценка электрохимических характеристик сформированных гетероструктур в качестве компонентов гибких суперконденсаторов. По данным РФА пленок MoS_2 , сформированных на поверхности стеклянных подложек, повышение температуры гидротермального синтеза с 200 до 220°C приводит к переходу от гибридной структуры $1\text{T}@2\text{H}-\text{MoS}_2$ к гексагональной фазе $2\text{H}-\text{MoS}_2$ при постепенном уменьшении доли метастабильной 1T -модификации, что, вероятно, связано с уменьшением толщины нанолистов дисульфида молибдена. Определено, что материалы состоят из структурных элементов разного типа — наблюдается плотный сплошной слой из сферических наночастиц со средним размером около 70 нм, на поверхности которого расположены иерархически организованные сферические агломераты двух типов (сферические диаметром 1–2 мкм и более крупные размером около 4 мкм), состоящие из нанолистов дисульфида молибдена толщиной менее 10 нм. Установлено, что на поверхности практически каждого крупного иерархически организованного агломерата присутствует один или несколько огранных кристаллов размером 1–5 мкм. При повышении температуры синтеза с 200 до 220°C увеличивается количество сферических иерархически организованных агломератов первого типа (меньшего размера). По данным РФА, на поверхности углеродной бумаги при 220°C в течение 2 ч в отличие от материалов на стеклянных подложках формируется пленка метастабильной димеризованной фазы $1\text{T}'-\text{MoS}_2$. Результаты РЭМ свидетельствуют, что на поверхности углеродных волокон (толщиной 7–10 мкм), из которых состоит углеродная бумага, сформировалась оболочка из

дисульфида молибдена толщиной около 1.5 мкм, состоящая из иерархически организованных наноллистов толщиной менее 10 нм. На поверхности пленки наблюдаются сферические агломераты из упорядоченных аналогичным образом наноллистов MoS₂, что является характерным для фазы 1T'-MoS₂. При построении карт распределения элементов по поверхности материала определено, что молибден и сера равномерно распределены по поверхности углеродных волокон, что дополнительно свидетельствует об однородной микроструктуре сформированной иерархически организованный пленки дисульфида молибдена. По данным атомно-силовой микроскопии отдельного модифицированного углеродного волокна, пленка MoS₂ состоит из сферических агломератов размером 500–900 нм и характеризуется достаточно равномерной морфологией — на площади 100 мкм² средняя квадратическая шероховатость составляет всего 13 нм. Из результатов сканирования поверхности пленки MoS₂ в режиме КЗСМ также было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности материала, которое составило 4.53 эВ. В рамках трехэлектродной схемы были исследованы электрохимические характеристики полученного гибкого электрода на основе иерархически организованной пленки дисульфида молибдена, выращенной на поверхности углеродной бумаги. В результате было установлено, что при плотности тока 0.35 А/г удельная емкость материала составляет 180.4 Ф/г. Тестирование циклической стабильности электродного материала в течение 2000 циклов показало, что величина удельной емкости сохраняется на уровне 89%. Функциональные характеристики полученного электродного материала также были изучены с помощью импедансной спектроскопии в диапазоне частот 100 кГц–0.1 Гц. С помощью РЭМ показано, что во время электрохимических измерений микроструктурные характеристики пленки MoS₂ не претерпели существенных изменений по сравнению с исходным состоянием. Таким образом, предложенный подход является перспективным для изготовления эффективных иерархически организованных электродов гибких суперконденсаторов на основе MoS₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun B., Long Y.-Z., Chen Z.-J. et al. // J. Mater. Chem. C 2014. V. 2. № 7. P. 1209.
<https://doi.org/10.1039/C3TC31680G>
2. Gillan L., Hiltunen J., Behfar M.H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2022. V. 61. P. SE0804.
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac586f>
3. Mohan M., Shetti N.P., Aminabhavi T.M. // Mater. Today Chem. 2023. V. 27. P. 101333.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101333>
4. Wei S., Zhou R., Wang G. // ACS Omega. 2019. V. 4. № 14. P. 15780.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01058>
5. He X., Zhang X. // J. Energy Storage. 2022. V. 56. P. 106023.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106023>
6. Thangappan R., Kalaiselvam S., Elayaperumal A. et al. // Dalt. Trans. 2016. V. 45. № 6. P. 2637.
<https://doi.org/10.1039/C5DT04832J>
7. Riaz A., Sarker M.R., Saad M.H.M. et al. // Sensors. 2021. V. 21. № 15. P. 5041.
<https://doi.org/10.3390/s21155041>
8. Saraf M., Natarajan K., Mobin S.M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 19. P. 16588.
<https://doi.org/10.1021/acsaami.8b04540>
9. Karade S.S., Dubal D.P., Sankapal B.R. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 45. P. 39159.
<https://doi.org/10.1039/C6RA04441G>
10. Zhang Y.-Z., Wang Y., Cheng T. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 12. P. 3229.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00819H>
11. Dubal D.P., Kim J.G., Kim Y. et al. // Energy Technol. 2014. V. 2. № 4. P. 325.
<https://doi.org/10.1002/ente.201300144>
12. Chalangar E., Björk E.M., Pettersson H. // Sci. Rep. 2022. V. 12. № 1. P. 11843.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-15771-w>
13. Joseph N., Shafi P.M., Bose A.C. // Energy Fuels. 2020. V. 34. № 6. P. 6558.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00430>
14. Guo C., Pan J., Li H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 41. P. 10855.
<https://doi.org/10.1039/C7TC03749J>
15. Quilty C.D., Housel L.M., Bock D.C. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 10. P. 7635.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01538>
16. Acerce M., Voiry D., Chhowalla M. // Nat. Nanotechnol. 2015. V. 10. № 4. P. 313.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.40>
17. Krishnan U., Kaur M., Singh K. et al. // Superlattices Microstruct. 2019. V. 128. P. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.02.005>
18. Gupta D., Chauhan V., Kumar R. // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 144. P. 109848.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109848>
19. Tao J., Chai J., Lu X. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 6. P. 2497.
<https://doi.org/10.1039/C4NR06411A>
20. Taherkhani A., Shahbazi M. // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. P. 105092.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105092>

21. *Serpini E., Rota A., Ballestrazzi A. et al.* // Surf. Coat-ings Technol. 2017. V. 319. P. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.006>
22. *Cho Y.J., Sim Y., Lee J.-H. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2023. V. 45. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.11.008>
23. *Seravalli L., Bosi M.* // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 24. P. 7590.
<https://doi.org/10.3390/ma14247590>
24. *Aspiotis N., Morgan K., März B. et al.* // npj 2D Mater. Appl. 2023. V. 7. № 1. P. 18.
<https://doi.org/10.1038/s41699-023-00379-z>
25. *Cho A.-J., Ryu S.H., Yim J.G. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. № 18. P. 7031.
<https://doi.org/10.1039/D2TC01156E>
26. *Duraisamy S., Ganguly A., Sharma P.K. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 3. P. 2642.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03274>
27. *Askari M.B., Kalourazi A.F., Seifi M. et al.* // Optik (Stuttg). 2018. V. 174. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.035>
28. *Du H., Liu D., Li M. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 97. P. 79724.
<https://doi.org/10.1039/C5RA08424E>
29. *Li J., Listwan A., Liang J. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 422. P. 130100.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130100>
30. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459.
<https://doi.org/10.1134/S003602362004018X>
31. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1304
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090181>
32. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1779.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120160>
33. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1633.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110176>
34. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 15. P. 22401.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.252>
35. *Zhao W., Liu X., Yang X. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 6. P. 1124.
<https://doi.org/10.3390/nano10061124>
36. *Qiu X., Zhang T., Dai Z. et al.* // Ionics (Kiel). 2022. V. 28. № 2. P. 939.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04379-1>
37. *Fan H., Wu R., Liu H. et al.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 14. P. 10302.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2266-8>
38. *Yan J., Huang Y., Zhang X. et al.* // Nano-Micro Lett. 2021. V. 13. № 1. P. 114.
<https://doi.org/10.1007/s40820-021-00646-y>
39. *Chen Y.-L., Tsai C.-H., Chen M.-Y. et al.* // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 12. P. 2587.
<https://doi.org/10.3390/ma11122587>
40. *Samy O., Zeng S., Birowosuto M.D. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 4. P. 355.
<https://doi.org/10.3390/cryst11040355>
41. *Shakya J., Kumar S., Kanjilal D. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 9576.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09916-5>
42. *Zhou P., Song X., Yan X. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 27. № 34. P. 344002.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/34/344002>
43. *Priya S., Mandal D., Chowdhury A. et al.* // Nanoscale Adv. 2023. V. 5. № 4. P. 1172.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00807F>
44. *Ranjan B., Sharma G.K., Kaur D.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. № 22.
<https://doi.org/10.1063/5.0048272>
45. *Ali G.A.M., Thalji M.R., Soh W.C. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04449-5>
46. *Chen W., Gu J., Liu Q. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2022. V. 17. № 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1038/s41565-021-01020-0>
47. *Zhou R., Wei S., Liu Y. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 3980.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40672-w>
48. *Kumar S., Kumar V., Devi R. et al.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2022. V. 2022. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2022/1288623>
49. *Manuraj M., Kavya Nair K.V., Unni K.N.N. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 819. P. 152963.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152963>
50. *Dhas S.D., Maldar P.S., Patil M.D. et al.* // Vacuum. 2020. V. 181. P. 109646.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109646>
51. *Quan T., Härk E., Xu Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 3. P. 3979.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c19506>
52. *Yu X., Du R., Li B. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 182. P. 504.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.003>
53. *Zhang F., Tang Y., Liu H. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 7. P. 4691.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11705>
54. *Tobis M., Sroka S., Frąckowiak E.* // Front. Energy Res. 2021. V. 9.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.647878>