

Том 69, Номер 7

ISSN 0044-457X
Июль 2024



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА
— 1727 —

Российская академия наук

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 69 № 7 2024 Июль

Основан в январе 1956 г.

Выходит 12 раз в год

ISSN: 0044-457X

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор

Н. Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Заместитель главного редактора

К. Ю. Жижин

Ответственный секретарь

Е. П. Симоненко

Редакционная коллегия:

А.В. Агафонов, Е.В. Антипов, М.Б. Бабанлы (Азербайджан),
В.В. Болдырев, К.С. Гавричев, Ю.Г. Горбунова, И.Л. Еременко,
В.К. Иванов, В.М. Иевлев, В.Ю. Кукушкин, В. Линерт (Австрия),
Н.Ф. Степанов, В.Л. Столярова, В.П. Федин, А.Ю. Цивадзе,
А.В. Шевельков, М. Шеер (Германия), В.Ф. Шульгин

Заведующая редакцией **Е.В. Манахова**

Адрес редакции: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31,

Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН,

e-mail: rusjinorgchem@yandex.ru

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

© Российская академия наук, 2024

© Редколлегия журнала «Журнала неорганической химии» (составитель), 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 7, 2024

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ со структурой пирохлора в гидротермальных условиях и его каталитические свойства в реакции окисления CO

А. В. Егорышева, С. В. Голодухина, Е. Ю. Либерман, Л. С. Разворотнева, Д. И. Курдянкин, Е. Ф. Попова 947

Синтез ферромагнитных сплавов системы $\text{InSb} - \text{Ni}_{2-y}\text{MnSb}$ ($y = 0, 1$)

О. Н. Пашкова, Л. Н. Овешников, А. И. Риль, П. В. Дмитрияков, В. П. Саныгин 956

Новый литийвольфрамфосфат: синтез и кристаллическая структура. Каталитические свойства тетраядерного комплекса кобальта с вольфрамфосфатными лигандами и литиевыми противокатионами в реакции фотохимического окисления воды

З. М. Джабиева, Г. В. Шилов, Л. В. Авдеева, Т. А. Савиных, Т. С. Джабиев 964

Синтез, структура и магнитные свойства Mn-замещенного магнетита для магнитореологических материалов

Ю. С. Гайдук, Е. В. Коробко, Л. В. Радкевич, Р. П. Голодок, А. Е. Усенко, В. В. Паньков 973

Поликатионные перовскиты в системе $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5 - \text{BaCuO}_2 - \text{BaMoO}_4 - \text{BaTiO}_3$

М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан, Г. Е. Никифорова, А. Д. Япрынцева, А. А. Архипенко 981

Влияние метода синтеза на морфологию и функциональные свойства обогащенных литием слоистых оксидов

А. Е. Медведева, Е. В. Махонина, М. М. Клименко, Ю. А. Политов, А. М. Румянцев, Ю. М. Коштял, А. С. Головешкин, А. А. Курлыкин 986

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Полимерные иодовисмутаты $\text{Cat}\{\{\text{BiI}_4\}\}$ с катионами – производными пиридина: строение и свойства

И. А. Шенцева, А. Н. Усольцев, Н. А. Коробейников, И. В. Корольков, М. Н. Соколов, С. А. Адонин 999

Кристаллические структуры двух полиморфных модификаций и термодинамические параметры парообразования бис-гептафторметилоктандионата меди

П. А. Стабников, М. А. Беспятов, И. В. Корольков, А. С. Сухих, П. Е. Плюснин, С. В. Трубин, А. В. Сартакова, С. В. Сысоев 1006

Трехмерные металл-органические координационные полимеры Zn(II) на основе 1,2-бис(4-пиридил)этилена и анионов иодтерефталевой и иодизофталевой кислот

А. С. Загузин, М. А. Бондаренко, Н. А. Коробейников, А. Н. Усольцев, В. П. Федин, С. А. Адонин 1015

Иодидные комплексы Cd(II) с 2-галогензамещенными пиридинами: структура и особенности галогенной связи в твердом теле

С. А. Адонин, А. С. Новиков 1022

Синтез и термические превращения комплексов вольфрамфосфатометаллатов с гексаметилентетрамином

Н. С. Лозинский, А. Н. Лопанов, Я. А. Мороз, Т. М. Пехтерева

1029

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Исследование сокристаллизации сульфатов неодима и стронция в отсутствие ионов калия

Н. Н. Бушуев, Г. К. Татосян

1039

Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$

А. А. Матвеев, М. А. Сухаренко, И. К. Гаркушин

1045

Фазовые равновесия, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов, образующихся в системе $\text{GdCoO}_3-\text{SrCoO}_{3-\delta}-\text{SrFeO}_{3-\delta}-\text{GdFeO}_3$

Т. В. Аксенова, Е. Е. Соломахина, А. С. Урусова, В. А. Черепанов

1052

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексное выщелачивание Li, Fe, Al и Cu из активных материалов LFP аккумуляторов

А. М. Саломатин, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин

1063

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Синтез наночастиц оксида цинка при переработке гальванических шламов

Н. М. Мурашова, М. Ю. Купцова, П. О. Токарев

1073

Оптическая керамика, полученная горячим прессованием порошка CVD-ZnSe

С. С. Балабанов, Н. А. Тимофеева, Т. О. Евстропов, Д. Ю. Косьянов, А. В. Наумова, С. В. Филофеев

1084

СИНТЕЗ $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2024 г. А. В. Егорышева^{а,*}, С. В. Голодухина^а, Е. Ю. Либерман^б, Л. С. Разворотнева^{а,с},
Д. И. Кирдянкин^а, Е. Ф. Попова^а

^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,
Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, 125480 Россия

^сНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Покровский бул., 11, Москва, 109028 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.02.2024 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

Установлены границы существования твердого раствора со структурой пироксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$. Обнаружен ранее неизвестный тройной оксид $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, относящийся к структурному типу кубического KSbO_3 (пр. гр. $Pn\bar{3}$, $a = 9.5801(1) \text{ \AA}$, $wR = 0.0132$). Проведена триангуляция изотермического сечения системы в области $\text{CoO—Bi}_3\text{SbO}_7\text{—CoSb}_2\text{O}_6\text{—BiSbO}_4$ при 650°C . Показано, что кобальт в кристаллической решетке пироксидов присутствует в степени окисления +2. На примере состава $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ разработана методика гидротермального синтеза пироксидов как без микроволнового воздействия, так и с его участием. На основе данных рентгенофазового анализа, локального рентгеноспектрального микроанализа, растровой микроскопии и ИК-спектроскопии предложен механизм образования фазы пироксидов в условиях гидротермального воздействия. Синтезированы дисперсные образцы $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ (ОКР = 30 нм) и показана перспективность их использования в качестве катализаторов окисления СО.

Ключевые слова: фазовые равновесия, пироксид, система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$, гидротермальный синтез, каталитическое окисление СО

DOI: 10.31857/S0044457X24070018, EDN: XOSZQB

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическая очистка газовых выбросов промышленных предприятий является важнейшим условием обеспечения экологической безопасности, поэтому задача создания новых эффективных катализаторов не теряет своей актуальности. Особый интерес вызывают соединения на основе антимонатов, содержащих d -элементы [1–3], в частности соединения со структурой пироксидов [4, 5]. Их высокая каталитическая активность определяется способностью к редокс-превращениям ионов сурьмы и d -ионов, высокой вакансионной емкостью структуры пироксидов, обеспечивающей высокую подвижность кислорода, а также возможностью варьирования в широких пределах их составов. Соединения со структурой пироксидов,

в том числе антимонаты $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr—Tb}$) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ [4, 5], ниобаты [6] и многие другие [7, 8], уже показали свою эффективность в качестве недорогих (не содержащих благородные металлы) катализаторов окисления СО. Каталитические свойства известного кобальтсодержащего соединения со структурой пироксидов $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ [9] ранее не исследовались, хотя многие соединения кобальта проявляют высокую активность в реакции окисления СО [10, 11].

О свойствах $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ известно очень мало. Им посвящена всего одна работа [9], в которой были представлены результаты исследования его магнитных и проводящих свойств. Также показано, что в кристаллической решетке $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ ионы кобальта частично

занимают позиции висмута. Вхождение иона малого радиуса в позицию Bi^{3+} является типичным для систем с оксидом висмута, фаза пирохлора в которых реализуется в некоторой области твердых растворов [12, 13]. В то же время фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ не известна и границы области существования пирохлора не установлены. В работе [9] соединение $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ было получено твердофазным методом, причем для получения однофазного образца было предложено использовать небольшой избыток CoO . Твердофазный метод не позволяет получать высокодисперсные образцы с большой удельной поверхностью, обеспечивающей повышенную эффективность работы катализатора. Выбор низкотемпературного метода синтеза, который мог бы обеспечить большую дисперсность $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, затруднен присутствием в его составе различных по своей химической природе элементов. Синтез в гидротермальных условиях был успешно использован для получения дисперсных порошков ряда сложных висмутсодержащих оксидов [14–18]. Однако для соединений, реализующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$, подобные исследования не проводились.

В настоящей работе мы изучили фазовые равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ в области существования фазы пирохлора, разработали методику синтеза $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ в гидротермальных (ГТ) условиях и провели тестовые испытания каталитической активности в реакции окисления CO в сравнении с изученным ранее и полученным в тех же условиях пирохлором $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы для изучения фазовых равновесий системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ выбирали методом перекрещивающихся разрезов. Синтез образцов проводили цитратным методом, что позволило снизить температуру отжига по сравнению с твердофазным методом. Были использованы следующие реактивы: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и Sb_2O_3 (х. ч.). Лимонную кислоту (1-водная, х. ч.) и этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (ч.), взятые в двухкратном избытке относительно катионов металлов, смешивали с нитратами висмута и кобальта и оксидом сурьмы. Полученную смесь выдерживали при 80°C на водяной бане до загустения, высушивали при 110°C и пере-

тирвали. Для разложения нитратов и выгорания органических компонентов смесь отжигали при 350 (4 ч) и 450°C (4 ч), после чего температуру отжига поднимали до 650°C (24 ч), а затем до 900 (24 ч) и 1050°C (48 ч). Ступенчатый режим отжига способствовал образованию промежуточных нелетучих продуктов реакции и позволял предотвратить потерю оксида сурьмы. Отжиг проводили в Pt-тиглях на воздухе.

Для синтеза в ГТ-условиях предварительно 0.5243 г нитрата висмута и 0.4365 г нитрата кобальта растворяли в 10 мл концентрированной 70%-ной HNO_3 (ос. ч., ГОСТ 11125-84), а 0.3279 г Sb_2O_3 – в 30 мл раствора NaOH (х. ч.) концентрации 6–10 М. Количество исходных компонентов [$\text{Bi} : \text{Co} : \text{Sb} = 1.5 : 1 : 1.5$] соответствовало стехиометрическому соотношению пирохлора $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$. Затем раствор нитратов висмута и кобальта медленно прикапывали к щелочному раствору оксида сурьмы и перемешивали на магнитной мешалке в течение 20–30 мин непосредственно в тefлоновом вкладыше автоклава 100 мл. Сначала наблюдалось появление синей окраски раствора за счет образования гидроксокобальтатов $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ [19] в щелочной среде, затем выпадал серый осадок и окраска раствора становилась менее интенсивной. Количество реактивов выбирали из расчета 40%-ного заполнения автоклава. ГТ-обработку проводили при температуре 200°C в течение 1–24 ч. После ее завершения автоклавы охлаждали при комнатной температуре. Полученный продукт отделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали на воздухе при 50°C .

Синтез $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии (ГТМВ) проводили в 100 мл тefлоновых автоклавах с использованием системы микроволнового разложения Milestone Ethos UP.

Фазовый состав образцов определяли методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye). Идентификацию известных фаз проводили в соответствии с базой данных (ICDD) PDF-2, профильный анализ дифрактограмм – в программе Jana2006. Морфологию и состав синтезированных образцов изучали при помощи растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision40, оснащенного детектором X-Max (Oxford Instruments) для проведения локального

рентгеноспектрального микроанализа. Измерения удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТKh06 (Katakon, Россия). В качестве газа-носителя использовали гелий марки А.

Спектры диффузного отражения в видимой области регистрировали при помощи спектрометра Ocean Optics DH-2000 с использованием излучения ксеноновой лампы (HPX-2000), а также интегрирующей сферы (50 mm ISP-50-8-R-GT). ИК-спектры образцов регистрировали в режиме НПВО на спектрометре Инфралюм ФТ-08, приставке Сресас с кристаллом алмаза.

Каталитическую активность образцов оценивали по температурной зависимости конверсии СО (α , %) с помощью установки, описанной в [1]. Конверсию СО определяли по формуле:

$$\alpha, \% = \frac{[C]_0 - [C]}{[C]_0} \cdot 100\%,$$

где $[C]_0$ — исходная концентрация СО в модельной смеси, об. %; $[C]$ — текущая концентрация газа на выходе из реактора, об. %. Состав используемой в эксперименте модельной смеси соответствовал (об. %): СО — 1.5; O_2 — 10; N_2 — баланс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использование цитратного метода для синтеза образцов необходимо для ускорения установления равновесия. Изотермическое сечение

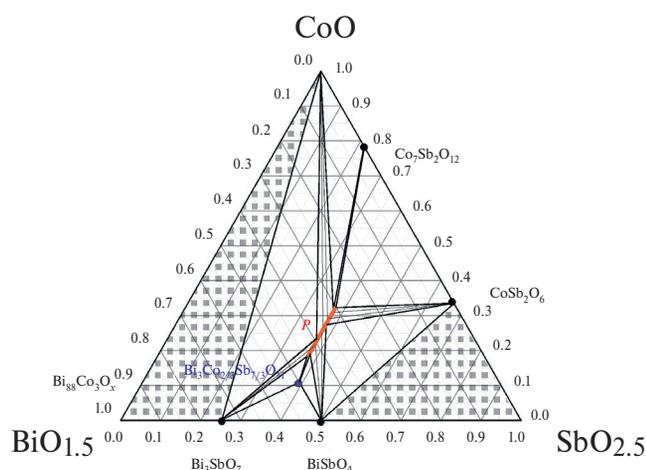


Рис. 1. Изотермическое сечение системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 650°C . *P*-область твердого раствора со структурой пирохлора.

системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$ при 650°C представлено на рис. 1. В данной системе нами был обнаружен ранее неизвестный тройной оксид $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$. Структура этого соединения относится к типу кубического KSbO_3 (пр. гр. $Pn\bar{3}$), описанного для антимонатов висмута, содержащих трехвалентные катионы [20, 21] и двухвалентный Ni^{2+} [22]. Параметр ячейки $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ составил $a = 9.5801(1) \text{ \AA}$, ($wR = 0.0132$).

Установлено, что в этой системе фаза *P* пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) реализуется в виде широкой области составов вдоль сечения $(\text{Bi}_{1.5-x}\text{Co}_{0.5+x})\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_{7-8}$, где $-0.3 < x < 0.3$ (рис. 2). Данная область включает ранее описанное соединение $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ [9]. Часть позиций Bi^{3+} в кристаллической решетке пирохлора занята ионами кобальта. При этом фаза пирохлора для состава, соответствующего “идеальной” формуле $\text{Bi}_2\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_7$, не реализуется, что согласуется с данными для ранее изученной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—NiO—Sb}_2\text{O}_5$ [22]. Образец с данным составом соответствовал смеси фаз *P* и Bi_3SbO_7 .

Спектр диффузного отражения в видимой области образца $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ (рис. 3) подтвердил, что кобальт находится в степени окисления 2+. В спектре наблюдается интенсивная полоса в области 500–650 нм, связанная с разрешенным переходом ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$. Мультиплетная структура этой полосы объясняется примешиванием запрещенных по спину переходов. Также в области 700 нм фиксируется полоса, соответствующая переходу ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4A_{2g}$, часто имеющему вид

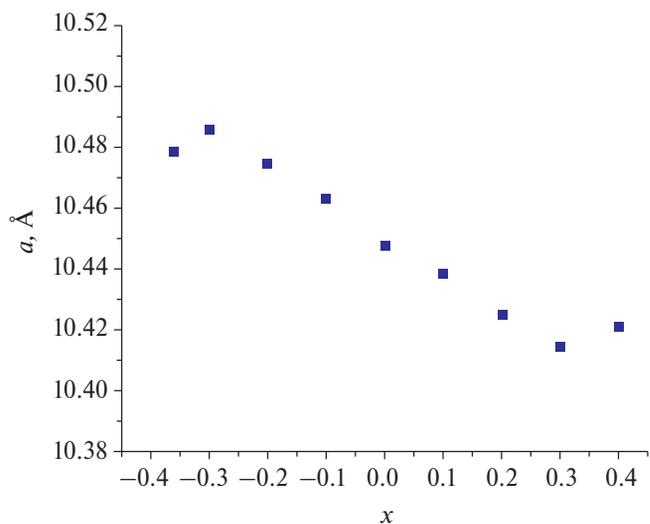


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки *a* пирохлора $(\text{Bi}_{1.5-x}\text{Co}_{0.5+x})\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_{7-8}$ от *x*.

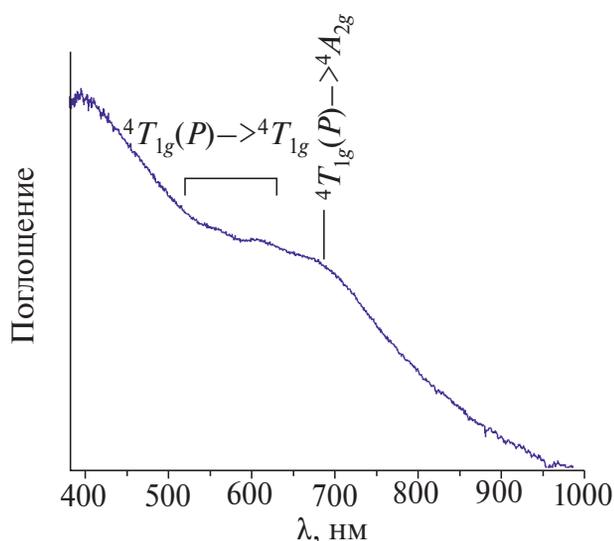


Рис. 3. Спектр поглощения $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$.

плеча на низкоэнергетической стороне полосы перехода ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$ [23].

Таким образом, область $\text{CoO}-\text{Bi}_3\text{SbO}_7-\text{CoSb}_2\text{O}_6-\text{BiSbO}_4$ можно рассматривать как часть тройной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ в отличие от областей, заштрихованных на рис. 1, в которых кобальт и сурьма находятся в смешанных степенях окисления. Изотермическое сечение системы в области $\text{CoO}-\text{Bi}_3\text{SbO}_7-\text{BiSbO}_4-\text{CoSb}_2\text{O}_6$ при 650°C может быть представлено в виде семи треугольников сосуществующих фаз: $\text{CoO}-\text{Bi}_3\text{SbO}_7-P$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7-P-\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7-\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}-\text{BiSbO}_4$, $\text{BiSbO}_4-\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}-P$, $\text{BiSbO}_4-P-\text{CoSb}_2\text{O}_6$, $\text{BiSbO}_4-\text{CoSb}_2\text{O}_6-\text{Sb}_2\text{O}_5$, $\text{CoSb}_2\text{O}_6-P-\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $P-\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}-\text{CoO}$.

Образцы $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, синтезированные цитратным методом с применением высокотемпературных отжигов, состояли из частиц микронного размера. Удельная поверхность ($1.4 \text{ м}^2/\text{г}$) и каталитическая активность этих образцов оказались невысокими. Для синтеза образцов с большей дисперсностью мы разработали методику получения $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ в ГТ-условиях. Преимуществами ГТ-метода являются низкие температуры синтеза, одностадийность, высокая степень смешения реагентов, а также возможность контроля морфологии и фазового состава.

Для синтеза в ГТ-условиях раствор нитратов висмута и кобальта предварительно прикапывали к щелочному раствору оксида сурьмы, в результате чего образовывался осадок серого цвета. РФА показал (рис. 4а), что осадок до ГТ-обработки состоял из аморфной и некоторого количества кристаллической фазы со структурой флюорита (твёрдого раствора на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Образование фазы кобальтсодержащего пирохлора в смеси с нанокристаллическим $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ наблюдалось только после 2 ч ГТ-воздействия. Однофазные образцы пирохлора были получены при обработке в ГТ-условиях в течение 4 ч и более. С увеличением времени синтеза с 4 до 16 ч наблюдался сдвиг рефлексов на дифрактограмме, что соответствовало уменьшению параметров кристаллической решетки образцов (рис. 4б). Причем в случае образцов, синтезированных в течение 16 и 24 ч, различие было незначительным. После ГТ-обработки в течение 24 ч в автоклаве находился зеленовато-коричневый осадок в бесцветном прозрачном маточном рас-

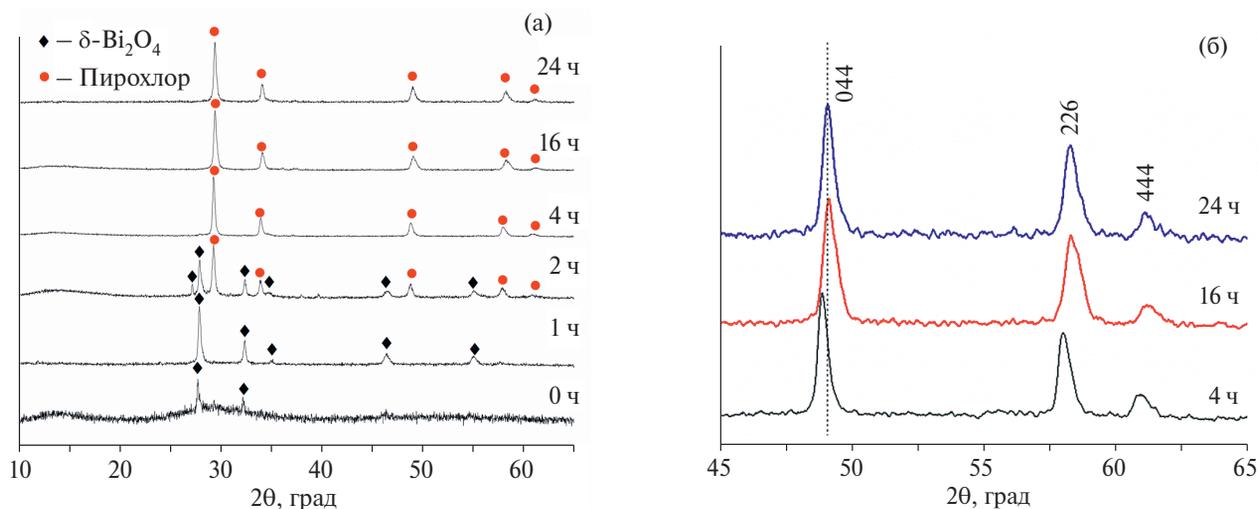


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных в гидротермальных условиях при разных временах синтеза (а). Фрагменты дифрактограмм на больших углах 2θ (б).

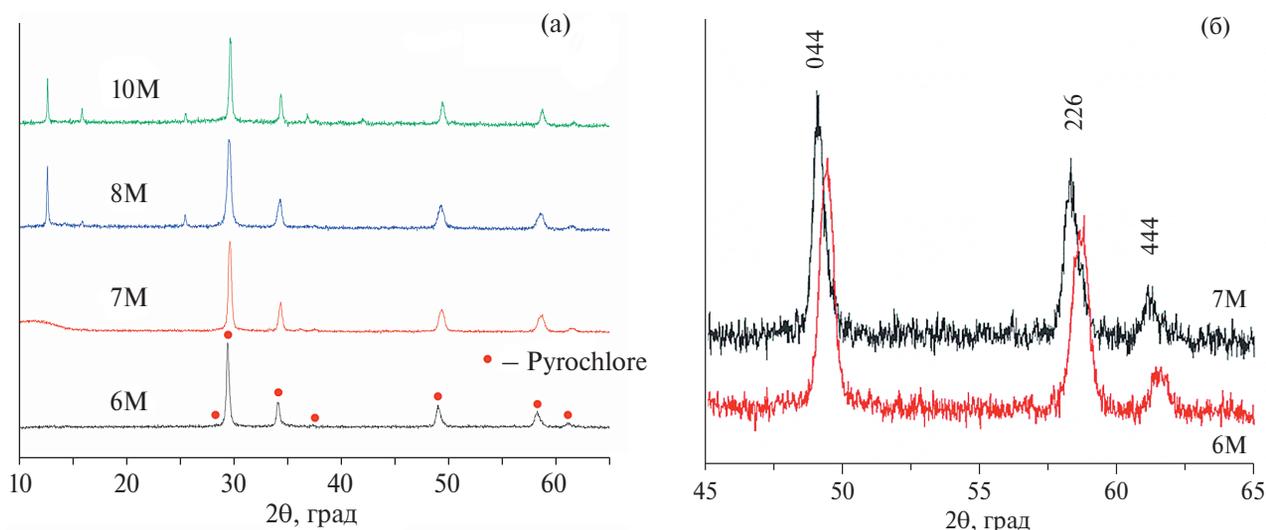


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных при различной концентрации NaOH (а). Фрагменты дифрактограмм на больших углах 2θ (б).

творе. Изучение влияния концентрации щелочи на фазовый состав продукта реакции показало (рис. 5), что однофазный продукт можно получить в узком диапазоне концентраций 6–7 М NaOH. В экспериментах с большим содержанием щелочи (8–10 М NaOH) в продукте реакции помимо пирохлора обнаруживалась примесь неизвестной фазы.

Анализ состава осадка, полученного в течение различного времени ГТ-обработки (табл. 1), дает возможность предположить механизм образования фазы пирохлора. На первом этапе синтеза образуются нанокристаллы твердого раствора на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита. С увеличением времени ГТ-обработки происходит перекристаллизация этой метастабильной фазы с образованием твердого раствора с увеличенным содержанием сурьмы и кобальта. Структура пирохлора является производной от флюорита [24], поэтому при достижении определенного соотношения крупных катионов висмута и мень-

ших по размеру катионов сурьмы и кобальта структура пирохлора становится термодинамически более выгодной. Также известно, что для пирохлоров висмута сурьмы характерно существование широких областей твердых растворов, что объясняет изменение состава и параметров решетки синтезированного образца с увеличением времени обработки. Таким образом, показано, что для получения образцов заданного нами состава $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ необходимо проведение ГТ-обработки в течение 24 ч.

Изменение морфологии продуктов с увеличением времени синтеза представлено на рис. 6. Сразу же после соосаждения в щелочном растворе осадок является неоднородным и состоит из смеси крупных частиц фазы твердого раствора на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а также сросшихся в пористые агрегаты наночастиц с повышенным содержанием кобальта и сурьмы. Выдержка в гидротермальных условиях приводит к уменьшению количества мелких наночастиц в составе продукта

Таблица 1. Элементный состав образцов (по данным метода РСМА), полученных в гидротермальных условиях (200°C) в течение различного времени, ат. %

Образец; время синтеза, ч	Co	Sb	Bi
$\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ теоретический состав	25	37.5	37.5
1	18.7	30.0	51.3
2	20.7	30.2	49.1
4	23.8	35.0	41.2
16	24.1	36.3	39.6
24	24.3	37.1	38.6

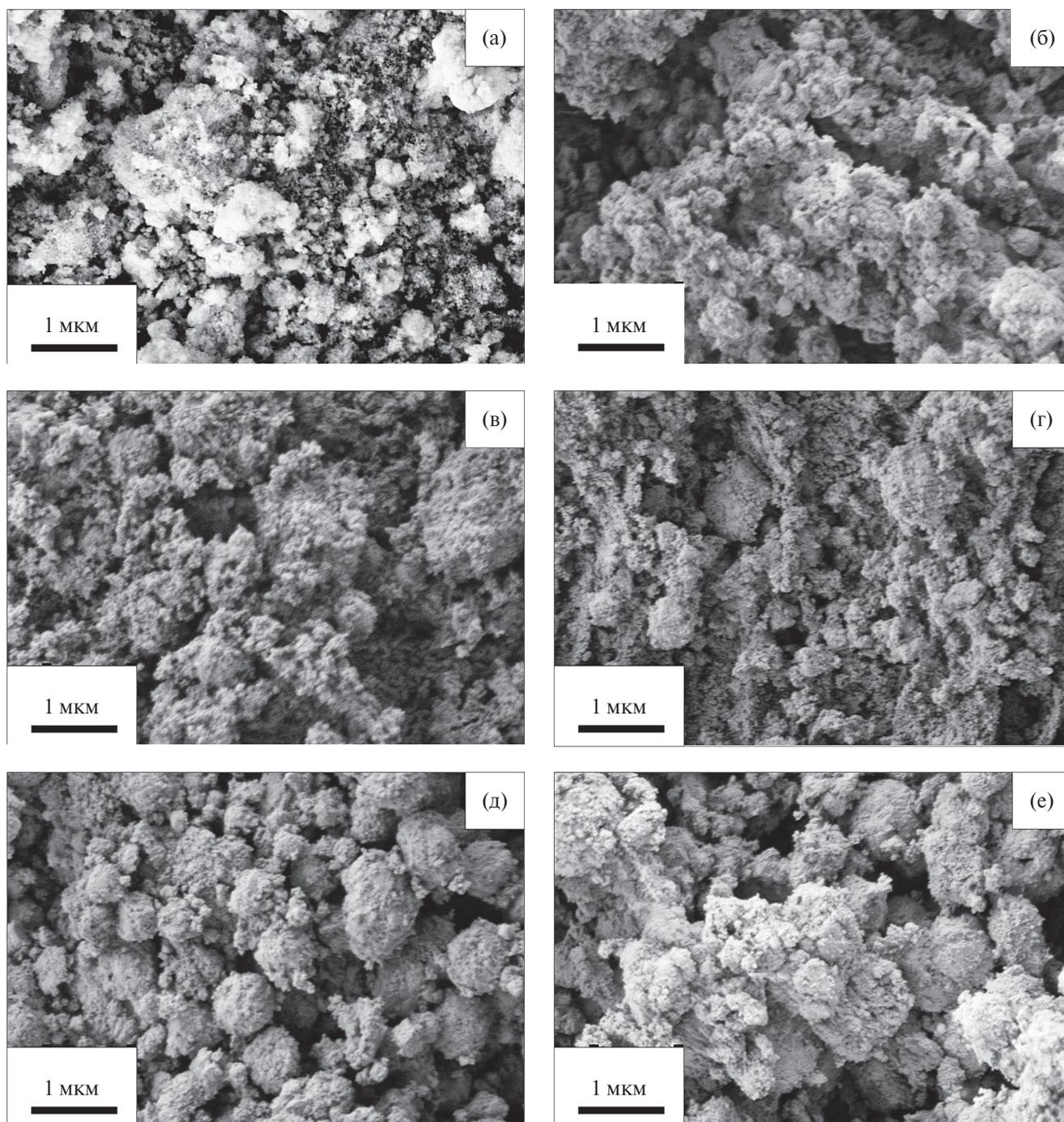


Рис. 6. Микрофотографии образцов, полученных после соосаждения (а) и гидротермальной обработки при 200°C в течение 1 (б), 2 (в), 4 (г), 16 (д) и 24 ч (е).

и разрастанию агломератов. Величина ОКР для образца, синтезированного в течение 24 ч, равна 30 нм, а удельная поверхность образца составляет 9.5 м²/г.

ИК-спектры хорошо отражают изменения, происходящие в фазовом составе продукта в процессе синтеза. Как видно на рис. 7, после осаждения и до гидротермальной обработки

осадка его спектр представлен полосами, которые с большой степенью вероятности можно отнести к нитрокомплексам (полосы при 1440, 1335, 830 и 570 см⁻¹) и к нитратокомплексам кобальта (полосы при 1550, 1130 и 1037 см⁻¹) [25]. Эти же полосы присутствуют в спектре продукта после 1 ч ГТ-обработки. Интенсивные полосы при 3600–3400 и 1630 см⁻¹, соответствующие ва-

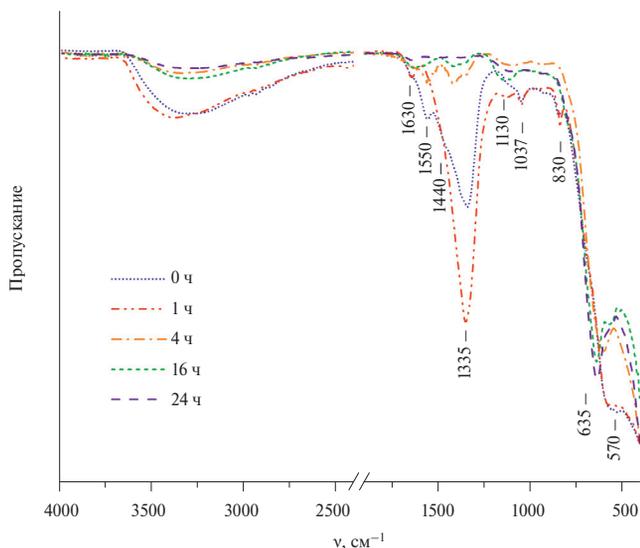


Рис. 7. ИК-спектры образцов, полученных при разных временах синтеза в гидротермальных условиях.

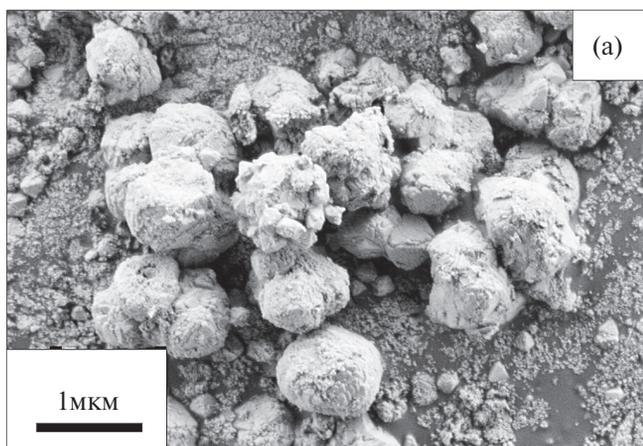
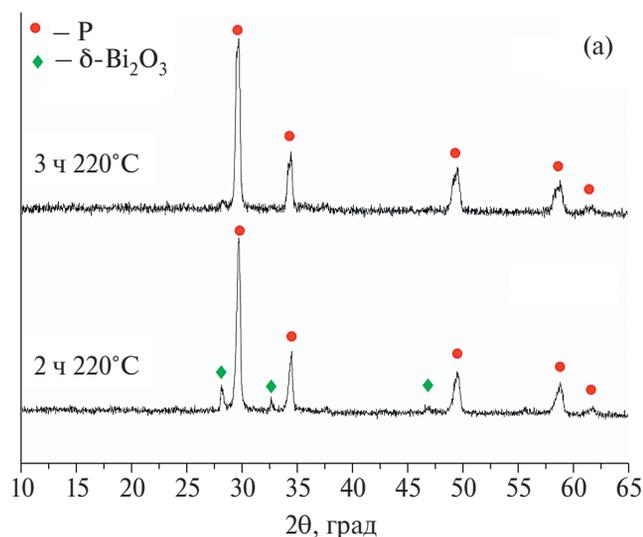


Рис. 8. Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, синтезированных в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии в течение различного времени (а). Микрофотография образца, синтезированного в гидротермально-микроволновых условиях при 220°C в течение 3 ч (б).

лентным O–H и деформационным колебаниям H–O–H, указывают на присутствие в образцах воды в значительных концентрациях. Спектры образцов, в которых фаза пирохлора является основной, со временем ГТ-обработки 4 ч и более существенно различаются. В них отчетливо проявляется полоса при 635 см^{-1} , связанная с симметричными колебаниями CoO_6 -октаэдра [26], происходит снижение интенсивности ранее наблюдаемых полос для образцов с 24 ч ГТ-обработкой вплоть до их исчезновения. Данный результат подтверждает сделанный ранее вывод о достаточности 24 ч для завершения синтеза $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ пирохлора в гидротермальных условиях.

Одной из разновидностей гидротермального метода является синтез в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии. Преимущество этого метода состоит в существенном сокращении времени синтеза. Используя разработанную нами методику для ГТ-синтеза, мы получили образцы $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ пирохлора методом ГТМВ (рис. 8). Время синтеза составило 3 ч. По своим текстурным характеристикам полученный образец не уступал синтезированному в ГТ-условиях в течение 24 ч. Удельная поверхность образца составляла $9.0\text{ см}^2/\text{г}$. В образцах, полученных в ГТМВ-условиях, как и в образцах, синтезированных в ГТ-условиях, наблюдалось образование крупных агрегатов наночастиц (ОКР = 30 нм).

Каталитические тесты в реакции окисления СО проводили на образцах $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, про-

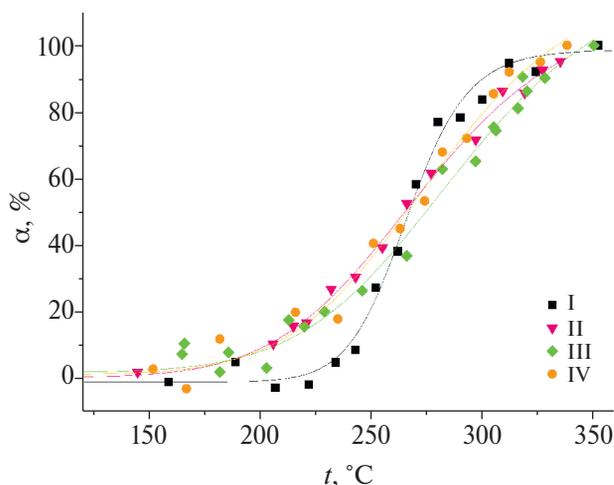


Рис. 9. Температурная зависимость конверсии СО (α , %) в присутствии $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, полученного гидротермальным методом. Римскими цифрами указан номер цикла.

Таблица 2. Температуры 50%- и 90%-ной конверсии СО в присутствии антимоноатов висмута и кобальта/железа со структурой пирохлора

Соединение	Метод синтеза	$S_{\text{БЭТ}}, \text{M}^2/\text{г}$	$t_{50}, ^\circ\text{C}$	$t_{90}, ^\circ\text{C}$
$\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$	Цитратный	1.4	460	—
$\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$	Гидротермальный	9.5	266	303
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$	Гидротермальный	29	333	444

шедших 24 ч обработку в ГТ-условиях. Образцы показали высокую каталитическую активность (табл. 2), превосходящую активность образцов, полученных цитратным методом. Температуры 50%- и 90%-ной конверсии СО для последовательно проведенных циклов практически не изменялись (рис. 9), что указывает на устойчивость данного катализатора. Неизменившаяся величина ОКР образцов до и после проведения катализа (30 нм) свидетельствует об отсутствии спекания частиц. Сравнение температур 50%- и 90%-ной конверсии СО на образцах пирохлора кобальта и железа, полученных в одинаковых условиях методом ГТ-синтеза, показало преимущество кобальтсодержащих образцов.

Таким образом, нами были изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$, определены границы существования твердого раствора со структурой пирохлора и обнаружен новый тройной оксид $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$. Разработана методика синтеза дисперсных образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ в гидротермальных условиях и показана перспективность их использования в качестве катализаторов окисления СО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 23-23-00113. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

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

- Егорышева А.В., Голодухина С.В., Плукчи К.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1702.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601220>
- Gadgil M.M., Kulshreshtha S.K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1995. V. 95. P. 211.
[https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00027-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00027-1)
- Carrazán S.R.G., Cadus L., Dieu P. et al. // Catal. Today. 1996. V. 32. P. 311.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00184-8)
- Egorysheva A.V., Plukchi K.R., Golodukhina S.V. et al. // Mend. Comm. 2023. V. 33. P. 608.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.09.005>
- Эллерт О.Г., Егорышева А.В., Либерман Е.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1335.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19120030>
- Zhang Y.Q., Xuan Y., Qian S.S. et al. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 4475.
<https://doi.org/10.1023/A:1004685104797>
- Korf S.J., Koopmans H.J.A., Lippens B.C. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. P. 1485.
<https://doi.org/10.1039/F19878301485>
- Xu J., Xi R., Xu X. et al. // J. Rare Earths. 2020. V. 38. P. 840.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.002>
- Sellami M., Bekka A., Bettahar N. et al. // Comptes Rendus Chimie. 2009. V. 12. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.01.002>
- Simonot L., Garin F., Maire G. // Appl. Catal. B. 1997. V. 11. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00046-X)
- Royer S., Duprez D., Kaliaguine S. // Catal. Today. 2006. V. 112. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.020>
- Miles G.C., West A.R. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 1042.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00799.x>
- Khaw C.C., Tan K.B., Lee C.K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 671.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.012>
- Daniels L.M., Playford H.Y., Grenèche J.-M. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 13197.
<https://doi.org/10.1021/ic502411z>
- Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Rudnev P.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 13–14. P. 2193.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501159>
- Lomakin M.S., Proskurina O.V., Levin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 820.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060134>

17. *Saiduzzaman M., Takei T., Kumada N.* // Inorg. Chem. Frontiers. 2021. V. 8. P. 2918. <https://doi.org/10.1039/d1qi00337b>
18. *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>
19. *Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М.* Неорганическая химия. М.: Академия, 2007. Т. 3.
20. *Ismunandar, Kennedy B.J., Hunter B.A.* // J. Solid State Chem. 1996 V. 127. P. 178. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0374>
21. *Ramesha K., Prakash A.S., Sathiya M. et al.* // Bull. Mater. Sci. 2011. V. 34. P. 271. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0090-8>
22. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Zubavichus Y.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 225. P. 97. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.12.001>
23. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. 445 с.
24. *Minervini L., Grimes R.W., Sickafus K.E.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 1873. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01484.x>
25. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер с англ. Христенко Л.В. под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 536 с.
26. *Jana Y.M., Halder P., Ali Biswas A. et al.* // Vib. Spectrosc. 2016. V. 84. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.03.004>

SYNTHESIS OF $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ PYROCHLORE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS AND ITS CATALYTIC PROPERTIES IN THE CO OXIDATION

A. V. Egorysheva^{a,*}, S. V. Golodukhina^a, E. Yu. Liberman^b, L. S. Razvorotneva^{a,c},
D. I. Kiryankin^a, E. F. Popova^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^bD. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

^cNational Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

The pyrochlore solid solution region in the Bi_2O_3 – CoO – Sb_2O_5 system is determined. A previously unknown ternary oxide $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ with cubic KSbO_3 structure (sp. gr. $Pn-3$, $a = 9.5801(1) \text{ \AA}$, $wR = 0.0132$) is found. An isothermal section of the system is constructed in the region of CoO – Bi_3SbO_7 – CoSb_2O_6 – BiSbO_4 at 650°C . It is shown that cobalt state in pyrochlore crystal lattice is Co^{2+} . For pyrochlore composition $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, the synthetic methods under hydrothermal conditions of both without microwave-assisted treatment and with it have been developed. Based on the data of X-ray diffraction analysis, local energy-dispersive X-ray analysis, scanning microscopy and IR spectroscopy, a mechanism for the pyrochlore phase formation under hydrothermal condition is proposed. The dispersed $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ samples (SCD = 30 nm) are synthesized and the prospects of their use as catalysts for CO oxidation are shown.

Keywords: phase equilibrium, pyrochlore, Bi_2O_3 – CoO – Sb_2O_5 system, hydrothermal synthesis, catalytic CO oxidation

СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{InSb}-\text{Ni}_{2-y}\text{MnSb}$ ($y = 0, 1$)

© 2024 г. О. Н. Пашкова^{a,*}, Л. Н. Овешников^b, А. И. Риль^a, П. В. Дмитриков^b, В. П. Саньгин^a

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

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: olg-pashkova@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.01.2024 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 19.02.2024 г.

Синтезированы композитные сплавы системы $\text{InSb}-\text{Ni}_{2-y}\text{MnSb}$ ($y = 0, 1$). Согласно данным РФА, все образцы содержали ферромагнитную фазу на основе соединения NiMnSb в форме наноразмерных включений и агломератов с характерными размерами 50–90 нм и температурой Кюри $T_c = 727-732$ К. Отсутствие фазы Ni_2MnSb в образце $(\text{InSb})_{100-x}(\text{Ni}_2\text{MnSb})_x$ ($x = 5$) указывает на ее нестабильность при сплавлении с InSb .

Ключевые слова: композитные сплавы, ферромагнетизм, нановключения, спинтроника

DOI: 10.31857/S0044457X24070027, **EDN:** ХОРМОР

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям композитов, состоящих из ферромагнитных кластеров, встроенных в полупроводниковые матрицы, связан с тем, что на основе таких систем разрабатываются элементы принципиально нового направления микроэлектроники – спинтроники. Уникальная структура таких материалов, когда в сплошной среде сосуществуют две различные фазы, причем одна из них в виде отдельных частиц нанометрового размера, приводит к появлению интересных магнитных, электрических, магниторезистивных и других свойств [1–3]. Например, отрицательное магнетосопротивление, аномальный эффект Холла в полупроводниковых матрицах GaAs , ZnSnAs_2 и других обуславливаются ферромагнитными кластерами MnAs [4–6]. Большое положительное магнетосопротивление (>600%) при комнатной температуре наблюдали в гранулированной тонкой пленке GaAs с внедренными в нее ферромагнитными кластерами MnAs [7]. В работах [8–10] приводятся экспериментальные данные, подтверждающие наличие в $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ спин-поляризованного тока, который является необходимым условием для создания новых элементов спинтроники. Однако свойства этих композит-

ных материалов зависят от способа их получения, химического состава и размера кластеров, их распределения по объему образца и свойств границы раздела.

В данной работе в качестве материала матрицы использовали полупроводниковое соединение InSb с ферромагнитными включениями сплавов Гейслера.

Сплавы Гейслера обладают различными функциональными свойствами, в том числе выраженными магнетосопротивлением и магнетокалорическим эффектом, эффектом памяти формы, обменным смещением, а также характеризуются температурой Кюри выше комнатной [11, 12]. Ряд сплавов имеют как металлические свойства (сплавы типа X_2YZ), так и полуметаллические свойства (сплавы типа XYZ). При этом предметом активных исследований является случай ферромагнитного полуметалла (half-metal), в котором за счет сильного расщепления спиновых подзон на уровне Ферми оказывается заполнена только одна из них, что должно проявляться в металлической проводимости со 100%-ной спиновой поляризацией носителей.

Полусплав Гейслера NiMnSb – ферромагнетик с высокими значениями температуры

Кюри ($T_c = 728–743$ К) и спиновой поляризации – рассматривается как перспективный материал для инъекции спин-поляризованных электронов в полупроводник [13–16]. Соединение Ni₂MnSb – ферромагнетик с температурой Кюри $T_c = 368$ К [17].

Другой важной причиной выбора сплавов Гейслера системы Ni–Mn–Sb является их сходство со структурой цинковой обманки, которое делает их совместимыми с полупроводниками A^{III}B^V. В результате появляются условия для плавного перехода решетки матрицы в решетку фазы включения (сплава Гейслера). Расчеты электронной структуры показывают возможность сохранения высокой степени спиновой поляризации на границах раздела между сплавами Гейслера XYZ и X₂YZ и полупроводниками A^{III}B^V [18–20], а спиновая инъекция на границе раздела ферромагнетик–полупроводник может быть более эффективной при использовании узкозонных полупроводников, таких как InSb и InAs [21].

Таким образом, композиты InSb–NiMnSb и InSb–Ni₂MnSb представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В данной работе приведены результаты исследований их фазового состава, структуры и магнитного отклика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композитные материалы были синтезированы в два этапа.

На первом этапе из высокочистых элементов синтезировали прекурсоры композитных материалов – соединения NiMnSb и Ni₂MnSb.

В литературных источниках описывается способ получения соединения NiMnSb стехиометрического состава методом дуговой плавки исходных компонентов в атмосфере аргона [13, 15, 22]. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных таким образом образцов показал присутствие от 2 до 17% NiSb в качестве второй фазы, которая также была обнаружена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Длительный отжиг при температурах 750–900°C ненамного уменьшал лишь интенсивность рефлексов NiSb. Добавление 3–5%-ного избытка Mn в исходную порошковую смесь и последующий отжиг в сверхвысоком вакууме при температурах 700–850°C в течение 50–150 ч позволяют получить однофазные образцы [22, 23]. В работе

[24, 25] соединение Ni₂MnSb синтезировали из соответствующих элементов при 850°C с последующей закалкой в воде. Полученные дифрактограммы указывали на то, что образцы находились в однофазном состоянии.

Ввиду технической невозможности применения метода дуговой плавки был использован метод синтеза сплавов твердофазной реакцией компонентов Mn, Ni, Sb, взятых в соответствующих весовых соотношениях, в вакуумированных кварцевых ампулах. Путем изменения температуры синтеза и скорости охлаждения сплавов был определен оптимальный режим, который представлял собой нагрев смеси со скоростью 50 град/ч до температуры $t = 1050^\circ\text{C}$, выдержку при этой температуре в течение 12 ч и медленное охлаждение вместе с печью со скоростью ~ 50 град/ч.

На втором этапе получали композитные материалы непосредственным сплавлением InSb ($T_m = 798$ К) марки ИСЭ-2 “в” и прекурсоров NiMnSb с 5%-ным избытком Mn или Ni₂MnSb в вакуумированных кварцевых ампулах, вес шихты составлял 8 г. Для гомогенизации расплав нагревали до 850°C, выдерживали в течение 2 сут, а затем закачивали в ледяной воде. В результате были получены поликристаллические образцы InSb с различным содержанием NiMnSb и Ni₂MnSb.

Исследования методом РФА были проведены в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с медным анодом (излучение CuK_α , $\lambda_\chi = 0.1540$ нм) при $U = 40$ кВ и $I = 40$ мА. Дифрактограммы снимали с шагом $0.013^\circ–0.020^\circ$ в диапазоне $2\theta = 10^\circ–90^\circ$. Время выдержки в каждой точке составляло 1 с. Обработку полученных дифрактограмм проводили в программных средах DiffraSuite EVA и Topas (Bruker, США), а идентификацию кристаллических фаз – по данным базы ICDD PDF-2. Расчет параметров решетки проводили аналитически на основе положения отдельных пиков, после чего результаты усредняли по набору пиков каждой фазы. Полученные усредненные значения параметров решетки хорошо согласуются со значениями, полученными при расчете по всему ансамблю пиков каждой фазы в программной среде FullProfSuite.

Исследование магнитного отклика проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью анализатора PerkinElmer

Pyris1TGA. Точность измерения температуры составляла ± 2 К, точность определения массы ± 1 мкг. Измерения проводили в динамическом режиме при нагреве образца в диапазоне 323–830 К со скоростью 10 град/мин в токе азота 200 мл/мин. Было проведено две серии измерений: стандартных (для подтверждения термостабильности образцов в данном диапазоне) и при помещении образца в постоянное магнитное поле (после предварительного взвешивания образца снаружи к печи с образцом прикрепляли внешний постоянный магнит, создающий поле вблизи образца порядка 100 Э, ось магнита при этом оказывалась ниже положения образца). В этом случае воздействие магнита на образец приводило к появлению дополнительной фиктивной массы, определяемой магнитными свойствами образца (так, ферромагнитный образец притягивается в сторону оси магнита, что в данной геометрии эксперимента приводит к увеличению массы). За 100% принимали массу образца, определенную взвешиванием после установки магнита. Изменение массы при нагреве позволяло оценить температуру Кюри как конечную точку ступенчатого спада фиктивной массы. Данный метод определения температуры Кюри используется при проведении температурной калибровки анализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав композитных образцов указан в табл. 1. Поскольку основной фазой в композитах является InSb, первоначальной задачей рентгенодифракционных исследований являлась оценка влияния примеси магнитной компоненты на структуру полупроводниковой матрицы. Так, на рис. 1а представлены дифрактограммы исследуемых композитов А1–А3 в сравнении с референсными данными для порошка прекурсора InSb, используемого при синтезе компо-

зитов. Для удобства сравнения интенсивности всех пиков были отнормированы на значение для наиболее интенсивного наблюдаемого пика InSb. Стоит отметить, что для прекурсора InSb наиболее интенсивным оказывается пик (220) InSb ($2\theta_c \sim 39.3^\circ$), примерно в два раза интенсивнее, чем пик (111) InSb ($2\theta_c \sim 23.8^\circ$), что согласуется с типичным видом порошковых дифрактограмм InSb [26]. Однако для образцов А1–А3 интенсивности этих пиков оказываются почти равными. Такое поведение может указывать на отличия в ориентации зерен InSb, однако это представляется несущественным фактором, поскольку в литературе присутствует масса примеров подобного перераспределения интенсивностей как для объемных кристаллов [27, 28], так и для наноструктур InSb [29].

Как видно из рис. 1а, для всех образцов в диапазоне $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$ наблюдается девять отчетливых пиков, характерных для фазы InSb. При этом положения крайних пиков в рассмотренном диапазоне углов: (111) InSb (рис. 1б) и (531) InSb (рис. 1в) фактически не меняются, что подразумевает отсутствие заметной вариации параметра решетки соответствующей фазы. Поскольку кристаллические решетки фаз InSb, NiMnSb и Ni₂MnSb обладают кубической симметрией, величину параметра ячейки *a* можно аналитически рассчитать из положения каждого индивидуального пика соответствующей фазы. Полученные значения *a*, усредненные по набору пиков, приведены в табл. 1. Видно, что различия в величине *a* для фазы InSb оказываются не более 0.001 Å, что с высокой точностью указывает на сохранение структурных параметров матрицы InSb в композитных образцах. Тем не менее введение магнитной компоненты приводит к появлению дополнительных слабых пиков (звездочки на рис. 1а), указывающих на наличие дополнительных фаз в образце. Так, область малых интенсивностей полученных дифракто-

Таблица 1. Структурные данные основных кристаллических фаз для исследуемых образцов и прекурсоров

Образец	Состав исходной шихты	Фаза <i>a</i> , Å		
		InSb	NiMnSb	Ni ₂ MnSb
InSb	InSb	6.4797 ± 0.0003	–	–
A1	98 мол. % InSb + 2 мол. % NiMn _{1.05} Sb	6.4791 ± 0.0004	5.9450 ± 0.0037	–
A2	95 мол. % InSb + 5 мол. % NiMn _{1.05} Sb	6.4796 ± 0.0006	5.9264 ± 0.0016	–
A3	95 мол. % InSb + 5 мол. % Ni ₂ MnSb	6.4785 ± 0.0003	5.9353 ± 0.0030	–
NiMnSb	NiMn _{1.05} Sb	–	5.9292 ± 0.0009	–
Ni ₂ MnSb	Ni ₂ MnSb	–	–	6.0185 ± 0.0016

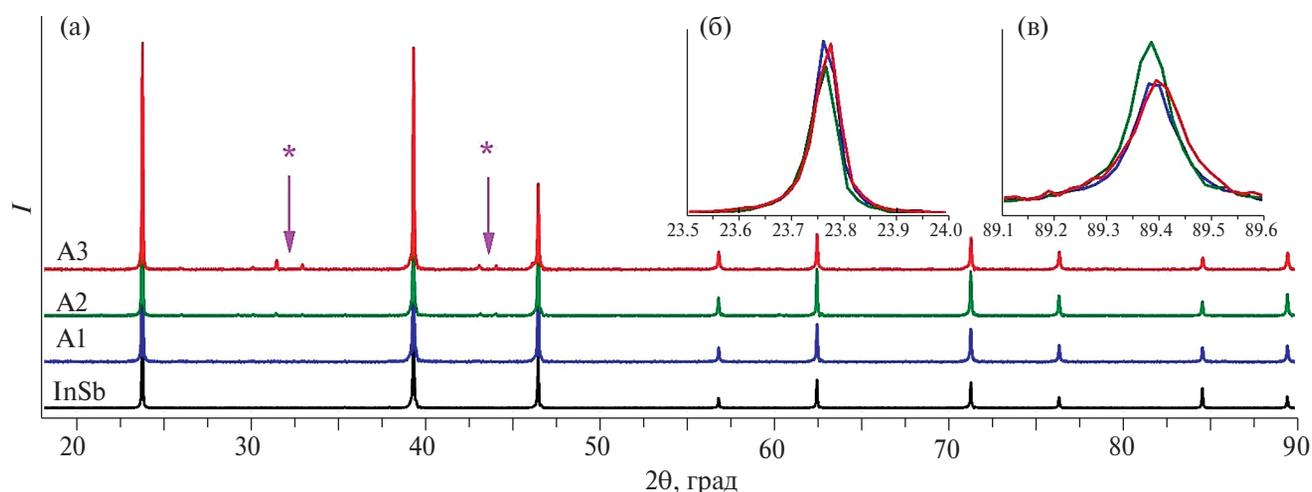


Рис. 1. Дифрактограммы композитов А1–А3 в сравнении с референсными данными для порошка прекурсора InSb (а). Звездочками обозначены области возникновения дополнительных пиков в композитных образцах. Увеличенные области пиков (111) InSb (б) и (531) InSb (в) для исследуемых образцов, показывающие отсутствие значимого смещения по оси 2θ.

грамм для композитов А1–А3 представлена на рис. 2а.

Прежде чем проводить идентификацию дополнительных фаз в композитных образцах,

проанализируем фазовый состав магнитных прекурсоров, использованных для их роста. Так, на рис. 2б представлены дифрактограммы прекурсоров NiMnSb и Ni₂MnSb. Видно, что для

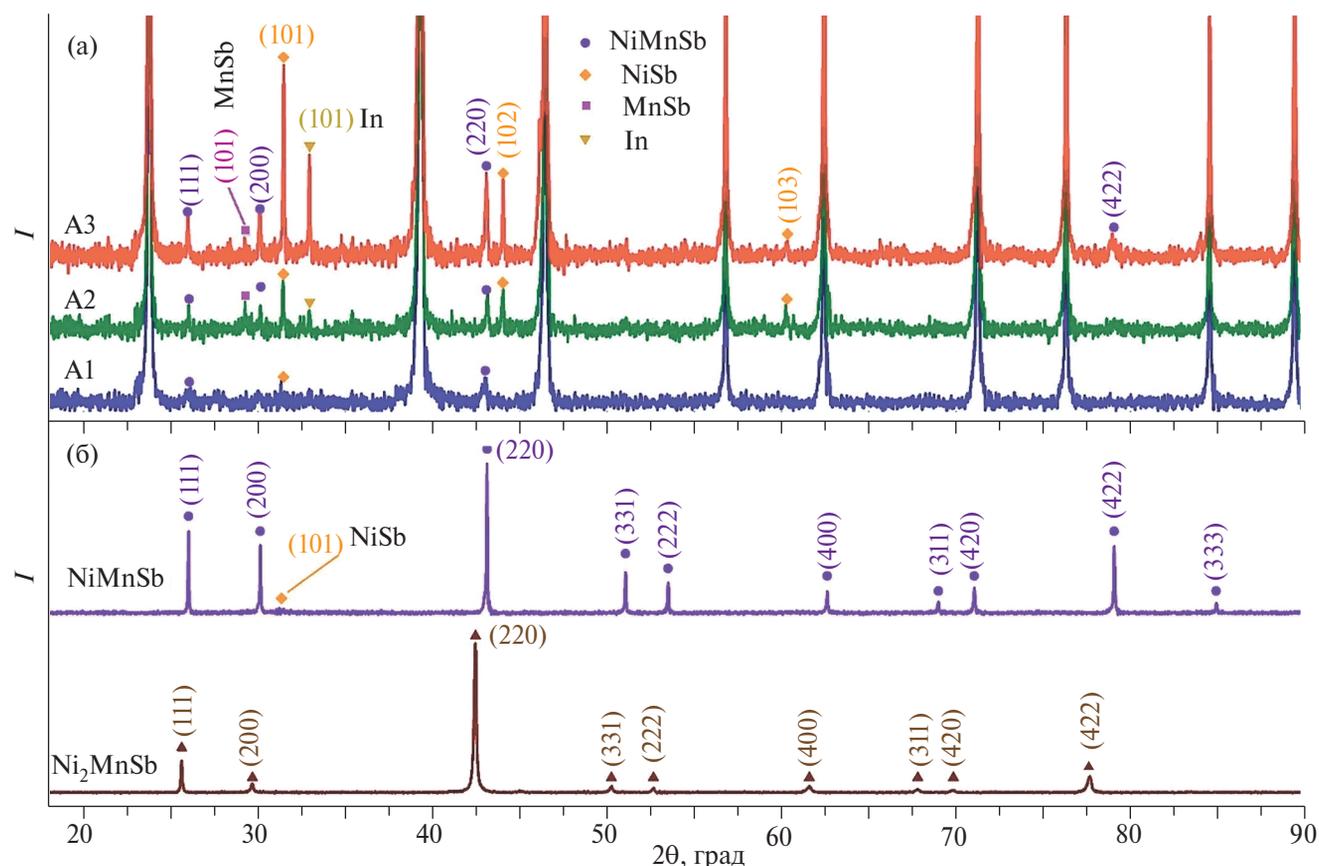


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых композитов А1–А3 в области малых интенсивностей (а). Символами отмечены все наблюдаемые пики, не относящиеся к фазе InSb. Данные слабые пики могут быть проиндексированы в рамках фаз NiMnSb, NiSb, MnSb и In. Дифрактограммы прекурсоров NiMnSb и Ni₂MnSb, используемых при росте композитных образцов (б).

обоих образцов наблюдается набор пиков, индексированный в рамках кубической ячейки. При этом отчетливо видна разница в положении пиков для двух прекурсоров, связанных с однотипными плоскостями отражения (например, пики для плоскостей (220)). Как видно из табл. 1, параметр ячейки для NiMnSb получается равным $a \sim 5.929 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературным значением для поликристаллического NiMnSb [17]. В литературе величина a для стехиометрических кристаллов NiMnSb чаще всего принимается равной $5.920\text{--}5.924 \text{ \AA}$ [30–32], тем не менее в ряде работ сообщается как о меньших значениях $a = 5.913 \text{ \AA}$ [16], так и о больших 5.927 [13] и 5.940 \AA [33]. Однако причины подобного различия параметра решетки (до 0.5% величины) в этих работах подробно не обсуждаются. При этом было показано [33], что введение избытка Ni в систему NiMnSb приводит к увеличению параметра ячейки. Случай избытка марганца в объемных кристаллах NiMnSb подробно не рассмотрен, однако в эпитаксиальных пленках избыток Mn также приводит к росту параметра ячейки [34]. Таким образом, связать соответствующее отличие со специфическим составом навески оказывается невозможным. Стоит отметить, что на дифрактограмме для прекурсора NiMnSb (рис. 2б) видны следы парамагнитной фазы NiSb, что часто встречается при росте кристаллов NiMnSb [15, 22, 33]. В свою очередь, для прекурсора Ni₂MnSb видны пики единственной фазы с параметром ячейки $a \sim 6.019 \text{ \AA}$, что также согласуется с литературными значениями для данного соединения [17, 31, 35].

Анализ пиков малой интенсивности в композитах А1–А3 (рис. 2а) позволяет идентифицировать несколько дополнительных фаз в исследуемых системах. Так, для образца А1 с минимальным содержанием магнитной компоненты можно видеть два слабых пика, соответствующих фазе NiMnSb, а также практически неразличимые следы фазы NiSb. Тем не менее при увеличении содержания магнитной компоненты фазовый состав образцов А2 и А3 оказывается качественно одинаковым. Так, кроме набора пиков фазы NiMnSb видны существенные пики парамагнитной фазы NiSb, слабый рефлекс, соответствующий фазе MnSb, а также пик чистого In, который заметно интенсивнее в образце А3. Однако отсутствие следов фазы Ni₂MnSb в образце А3 указывает на ее нестабильность при сплавлении с InSb. Очевидно, фаза

NiMnSb в образце А3 является более стабильной в рассматриваемой системе. Оценка параметров ячейки фазы NiMnSb (табл. 1) показывает, что по сравнению с прекурсором NiMnSb значения оказываются несколько выше, тем не менее примерно в рамках литературных значений [33]. Следует отметить, что при определении параметра a фазы NiMnSb в композитах присутствовала дополнительная погрешность, связанная с малой интенсивностью пиков (так, для образца А3 отклонение от параметров прекурсора оказывается не очень значимым). Важно отметить, что ввиду слабой интенсивности и малого числа наблюдаемых пиков фазы NiMnSb в композитных образцах подробный анализ формы данных пиков затруднен. Тем не менее можно провести простую оценку на основе формулы Дебая–Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda_x}{\beta \cos\theta_c},$$

где D – средний размер области когерентного рассеяния, $K = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$ – форм-фактор (сферические зерна), β – ширина пика на полувысоте.

Так, ширина пика (220) NiMnSb в образце А3 составляет $\sim 0.17^\circ$ (в представлении 2θ), что соответствует $D \sim 50$ нм. С другой стороны, ширина аналогичного пика для прекурсора NiMnSb, а также ближайших пиков (220) InSb и (311) InSb в образце А3 оказывается в диапазоне $0.06^\circ\text{--}0.07^\circ$, что соответствует значениям $D \sim 130\text{--}150$ нм. Одинаковая ширина сильных пиков, скорее всего, объясняется инструментальным уширением дифракционных линий, поэтому соответствующая оценка размера оказывается некорректной. С другой стороны, существенно большее значение β для пика (220) NiMnSb в образце А3 указывает на наличие дополнительного уширения пиков, связанного, в том числе, с уменьшением размера D . Поэтому можно предположить, что фаза NiMnSb в композитах А1–А3 присутствует в форме наноразмерных включений и агломератов с характерными размерами на уровне 50–90 нм.

Таким образом, из представленных результатов РФА следует, что магнитные свойства исследуемых композитов определяются, в первую очередь, включениями NiMnSb. Также возможен дополнительный вклад от следовых количеств фазы MnSb. Остальные детектируемые фазы (InSb, NiSb, In) являются немагнитными.

Магнитный отклик рассматриваемых образцов исследовали на установке ТГА. Чувствительность метода достаточно высокая для исследования тонких пленок магнитных материалов [36]. Результаты ТГА композитных образцов и прекурсоров в магнитном поле представлены на рис. 3, оцененные значения параметров собраны в табл. 2.

Как видно из рис. 3а, для прекурсора NiMnSb повышение температуры приводит к резкому падению фиктивной массы, связанному с переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Этому предшествует образование заметного локального максимума с вершиной $m_{\text{макс}}$. Поскольку представленные кривые получены в слабом магнитном поле (существенно ниже области насыщения намагниченности), данный характер кривых указывает на особенности поведения магнитной подсистемы в предкритической области. Причины таких особенностей могут сильно различаться для разных материалов, а их установление является предметом отдельного анализа. Насколько нам известно, для NiMnSb подобный анализ не проводился. Однако поскольку NiMnSb не является строго изотропным магнитным материалом [37], одной из наиболее вероятных причин

возникновения данного пика фиктивной массы (по сути, намагниченности) является реориентация оси легкого намагничивания по аналогии с MnSb [2, 36, 38]. Стандартным методом оценки температуры Кюри T_c из данных ТГА является определение точки конца перехода (endset), как это показано на рис. 3а (точка с координатами (T_c, m_c)). Аналогичная процедура была проведена для кривых прекурсора Ni₂MnSb (рис. 3б) и композитов А1 и А3 (рис. 3в). Из рис. 3в видно, что пик, связанный с реориентацией легкой оси, для композитных образцов сильно размыт, что согласуется с предположением о нанокристаллической форме фазы NiMnSb в данных образцах. Как видно из табл. 2, величина T_c для прекурсора Ni₂MnSb хорошо согласуется с литературными значениями $\sim 380\text{--}400\text{ K}$ [35]. В свою очередь, T_c для кристаллов NiMnSb обычно составляет $\sim 728\text{--}733\text{ K}$ [13, 30, 31], поэтому наблюдаемые величины для прекурсора NiMnSb оказываются несколько больше, что можно связать с повышенным содержанием марганца. В композитах А1 и А3 T_c оказывается несколько меньше [31]. Представленные данные также показывают отсутствие различимого вклада, связанного с фазой MnSb, максимальное значение T_c для которого ограничивается 603 K [39].

Таблица 2. Результаты ТГА в магнитном поле: масса образца M , амплитуда изменения массы при переходе Δm , температура перехода T_c , оцененная по точке конца спада $m(T)$

Образец	M , мг	Δm , %	T_c , К
NiMnSb	43.68	3.86	746
Ni ₂ MnSb	16.04	3.22	386
A1	281.17	0.11	732
A3	325.71	0.37	727

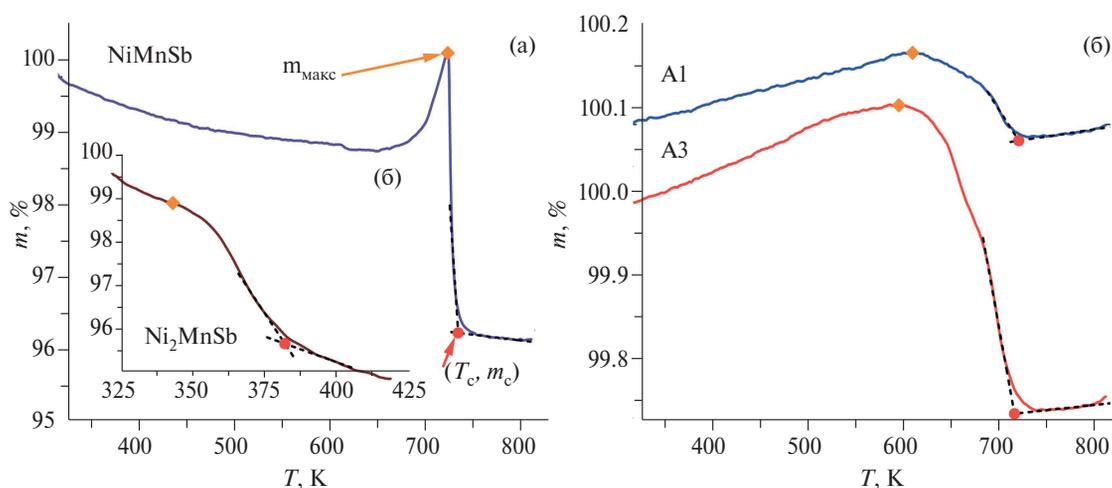


Рис. 3. Кривые ТГА в магнитном поле, полученные для прекурсоров NiMnSb (а) и Ni₂MnSb (б), а также композитов А1 и А3 (в). Кривая образца А1 вертикально смещена на 0.1%.

Для образца АЗ также не видно никаких низкотемпературных особенностей, которые бы указывали на сохранение фазы Ni_2MnSb . Таким образом, показано, что магнитные свойства рассматриваемых композитных систем описываются исключительно фазой NiMnSb .

Также из рис. 3 видно, что относительная амплитуда кривых ТГА для композитов существенно меньше, чем для прекурсоров. Так, амплитуду изменения массы в области перехода можно оценить как $\Delta m = m_{\text{макс}} - m_{\text{с}}$, соответствующие значения представлены в табл. 2. Видно, что для прекурсоров (доля магнитной фазы $\sim 100\%$) величина Δm оказывается на уровне нескольких процентов, тогда как для композитов эта величина порядка 0.1% . Таким образом, содержание магнитной фазы в композитах как минимум на порядок меньше, чем в прекурсорах, что согласуется с номинальным содержанием магнитной фазы в образце. Стоит отметить, что по имеющимся данным нельзя провести более точную оценку, поскольку на разницу в величинах Δm влияют как различия в массах образцов, так и их геометрия. Тем не менее можно заключить, что доля включений ферромагнитной фазы NiMnSb в рассматриваемых композитах оказывается не выше $10 \text{ мас. } \%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы поликристаллические образцы композитов $(\text{InSb})_{100-x}(\text{NiMnSb})_x$ с $x = 2, 5 \text{ мол. } \%$, а также $(\text{InSb})_{100-x}(\text{Ni}_2\text{MnSb})_x$ с $x = 5 \text{ мол. } \%$. По данным РФА, введение магнитной компоненты не влияет на структуру полупроводниковой матрицы. Во всех образцах, кроме фазы NiMnSb , есть незначительные следы парамагнитной фазы NiSb , ферромагнитной фазы MnSb , а также чистого In . Отсутствие фазы Ni_2MnSb в образце $(\text{InSb})_{100-x}(\text{Ni}_2\text{MnSb})_x$ указывает на ее нестабильность при сплавлении порошков InSb и Ni_2MnSb . Магнитные свойства исследуемых композитов в основном определяются наноразмерными ферромагнитными включениями NiMnSb .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез и структурные исследования образцов выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования методом ТГА проводили в рамках выполнения государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 5. С. 513.
2. Oveshnikov L.N., Granovsky A.B., Jaloliddinzoda M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 565. P. 170242. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170242>
3. Hai P.N., Takahashi K., Yokoyama M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. № 2. P. 1932. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.766>
4. Akinaga H., Borghs G., Miyanishi S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 25. P. 3368. <https://doi.org/10.1063/1.121606>
5. Kilanski L., Fedorchenko I.V., Gorska M. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 10. P. 103906. <https://doi.org/10.1063/1.4930047>
6. Fedorchenko I.V., Kilanski L., Zakharchuk I. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 650. P. 277. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.006>
7. Yokoyama M., Ogawa T., Nazmul A.M., Tanaka M. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 8. P. 08D502. <https://doi.org/10.1063/1.2151817>
8. Panguluri R.P., Nadgorny B., Wojtowicz T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 24. P. 4947. <https://doi.org/10.1063/1.1760883>
9. Peters J.A., Rangaraju N., Feeser C., Wessels B.W. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 19. P. 193506. <https://doi.org/10.1063/1.3589987>
10. Kochura A.V., Aronzon B.A., Lisunov K.G. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 8. P. 083905. <https://doi.org/10.1063/1.4792652>
11. Du J., Zheng Q., Ren W.J. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 18. P. 5523. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/18/001>
12. Sutou Y., Imano Y., Koeda N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 19. P. 4358. <https://doi.org/10.1063/1.1808879>
13. Otto M.J., van Woerden R.A.M., van der Valkt P.J. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. № 13. P. 2341. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/13/007>
14. Otto M.J., van Woerden R.A.M., van der Valkt P.J. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. № 13. P. 2351. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/13/008>
15. Gardelis S., Androulakis J., Migiakis P. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 12. P. 8063. <https://doi.org/10.1063/1.1739293>

16. *Helmholdt R.B., Groot R.A., Mueller F.M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 1984. V. 43. № 3. P. 249. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(84\)90075-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90075-1)
17. *Webster P.J., Mankikar R.M.* // J. Magn. Magn. Mater. 1984. V. 42. № 3. P. 300. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(84\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90113-6)
18. *Еремеев С.В., Бакулин А.В., Кулькова С.Е.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. № 2. С. 393.
19. *Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е.* // ФТТ. 2008. Т. 50. № 2. С. 250.
20. *Galanakis I., Lezaik M., Bihlmayer G., Blugel S.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 21. P. 214431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.214431>
21. *Autric M.L., Valerio E., Caminat P. et al.* // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2004. V. 5448. P. 805. <https://doi.org/10.1117/12.547119>
22. *Wang F., Fukuhara T., Maezawa K. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. Part 1. P. 025502. <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.025502>
23. *Maskery I., Burrows C., Walker M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2016. V. 34. № 4. P. 041219. <https://doi.org/10.1116/1.4953549>
24. *Kanomata T., Kyujib S., Nashimaa O. et al.* // J. Alloys Compd. 2012. V. 518. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.120>
25. *Szytula A., Kolodziejczyk A., Rzany H. et al.* // Phys. Stat. Sol. (A). 1972. № 10. P. 57. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210110105>
26. *Kolm C., Kulin S.A., Averbach B.L.* // Phys. Rev. 1957. V. 108. № 4. P. 965. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.965>
27. *Udayashankar N.K., Bhat H.L.* // Bull. Mater. Sci. 2001. V. 24. № 5. P. 445. <https://doi.org/10.1007/BF02706714>
28. *Al-Ani S.K.J., Obaid Y.N., Kasim S.J., Mahdi M.A.* // Int. J. Nanoelectronics Mater. 2009. V. 2. № 1. P. 99.
29. *Zhou F., Moore A.L., Pettes M.T., Lee Y. et al.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 025406. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/025406>
30. *Szytula A., Dimitrijevic Z., Todorovic J. et al.* // Phys. Stat. Sol. (A) 1972. V. 9. P. 97. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210090109>
31. *Buschow K.H.J., Engen P.G., Jongebreur R.* // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 38. № 1. P. 22. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90097-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90097-5)
32. *Gardelis S., Androulakis J., Giapintzakis J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 15. P. 3178. <https://doi.org/10.1063/1.1807026>
33. *Govind B., Kumar A., Bano S. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 11895. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03386>
34. *Gerhard F., Schumacher C., Gould C., Molenkamp L.W.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 9. P. 094505. <https://doi.org/10.1063/1.4867298>
35. *Szytula A., Kolodziejczyk A., Rzany H. et al.* // Phys. Stat. Sol. (A). 1972. V. 10. P. 57. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210110105>
36. *Oveshnikov L.N., Zav'yalov S.A., Trunkin I.N. et al.* // Scientific Rep. 2021. V. 11. P. 16004. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95475-9>
37. *Hordequin C., Pierre J., Currat R.* // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 162. № 1. P. 75. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(96\)00074-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(96)00074-1)
38. *Novotortsev V.M., Kochura A.V., Marenkin S.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 12. P. 1951. <https://doi.org/10.1134/S0036023611120400>
39. *Teramoto I., A.M.J.G. Van Run* // J. Phys. Chem. Solids 1968. V. 29. P. 347. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90080-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90080-2)

SYNTHESIS OF FERROMAGNETIC ALLOYS OF THE InSb–Ni_{2-y}MnSb SYSTEM ($y = 0; 1$)

O. N. Pashkova^{a,*}, L. N. Oveshnikov^b, A. I. Ril^a, P. V. Dmitryakov^b, V. P. Sanygin^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^b*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

^{*}*e-mail: olg-pashkova@yandex.ru*

Composite alloys of the InSb–Ni_{2-y}MnSb system ($y = 0, 1$) have been synthesized. According to X-ray diffraction data, all samples contained a ferromagnetic phase based on the NiMnSb compound in the form of nano-sized inclusions and agglomerates with characteristic sizes of 50–90 nm and Curie temperature $T_c = 727–732$ K. Absence of the Ni₂MnSb phase in the sample (InSb)_{100-x}(Ni₂MnSb)_x ($x = 5$) indicates its instability when alloyed with InSb.

Keywords: composite alloys, ferromagnetism, microinclusions, spintronics

**НОВЫЙ ЛИТИЙВОЛЬФРАМОФОСФАТ:
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА.
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА
КОБАЛЬТА С ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ
И ЛИТИЕВЫМИ ПРОТИВОКАТИОНАМИ В РЕАКЦИИ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ**

© 2024 г. З. М. Джабиева^а, Г. В. Шилов^а, Л. В. Авдеева^а, Т. А. Савиных^а, Т. С. Джабиев^{а,*}

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: dzhabiev@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.12.2023 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Синтезирован полиоксвольфрамфосфат $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и методом РСА изучено его строение. Кристаллы ромбические, пр. гр. $P21212$, $a = 12.401(3)$, $b = 18.948(4)$, $c = 9.636(2)$ Å, $V = 2265$ Å³, $Z = 2$, $\lambda = 0.71069$ Å. Комплекс термостабильный. При взаимодействии $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ образуется четырехядерный комплекс кобальта(II) $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ – эффективный гомогенный катализатор фотокаталитического окисления воды до O_2 в искусственном фотосинтезе. Число оборотов катализатора $\text{TON} = 330$, квантовый выход фотогенерированного кислорода $\Phi_{\text{O}_2} = 0.46$.

Ключевые слова: полиоксометаллаты, лиганд, кобальт, катализатор, искусственный фотосинтез, эффективность

DOI: 10.31857/S0044457X24070038, EDN: XOOSHS

ВВЕДЕНИЕ

Синтез полиметаллических катализаторов вызывает все больший интерес в связи с их высокой эффективностью и многофункциональным применением. В частности, полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой уникальные модели для исследования зависимости структура–активность, свойства которых могут быть модифицированы путем изменения их размера, формы, заряда, химического состава. В настоящее время известны тысячи ПОМ, и число публикаций по их синтезу и материалам, полученным с помощью ПОМ, растет ежегодно [1–9].

Большинство ПОМ могут осуществлять различные окислительно-восстановительные процессы, многие содержат по несколько неспаренных d -электронов, делокализованных в различной степени в их наноразмерных структурах.

Эти свойства делают их полезными во многих областях, включая катализ, материаловедение,

магнетохимию, люминесценцию и медицину [2–4]. Поскольку ПОМ имеют дискретный состав и четко определенные структуру и свойства, они способны выступать в роли макролигандов по отношению к ионам переходных металлов.

Известно, что среди многочисленных ПОМ структура Кеггина является наиболее стабильной [10]. Это делает ионы Кеггина полезными катализаторами различных реакций, в том числе реакций окисления воды до O_2 в искусственном фотосинтезе (ИФС). В настоящее время количество работ по синтезу рутениевых и кобальтовых катализаторов с ПОМ и различными противокатионами (K^+ , Rb^+ , Cs^+) растет с каждым годом [11–24]. Хорошо изученные ранее рутениевые катализаторы окисления воды проявляют невысокую активность ($\text{TON} = 30\text{--}75$) из-за наличия в их составе органических лигандов, которые окисляются легче, чем вода, и содержат лабильные связи $\text{Ru}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ru}$, приводящие к разрушению катализатора [24–29].

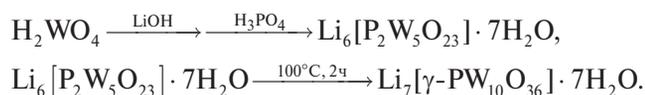
Особый интерес вызывают работы [13, 30–32], в которых показано, что при замене противоионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ на Li^+ в рутениевых катализаторах существенно повышаются эффективность (число оборотов $TON = 450$) и квантовый выход фотогенерированного кислорода ($\Phi_{O_2} = 25\%$) по сравнению с комплексами, содержащими Rb^+ -противокатион [12]. Эти катализаторы имеют один недостаток – они содержат редкий дорогостоящий благородный металл рутений.

Цель настоящего исследования – синтез и изучение методом РСА строения нового литийвольфрамофосфата $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ – прекурсора катализатора, при взаимодействии которого с $Co(NO_3)_2$ образуется четырехъядерный комплекс $Co(II) Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})_2] \cdot 36H_2O$ – гомогенный катализатор реакции фотохимического окисления воды при облучении видимым светом. Оценена эффективность катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили на воздухе с использованием коммерческих реактивов (Acros) по методике [33].

Получение литийвольфрамофосфата $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ осуществляли в две стадии:



Синтез $Li_6[P_2W_5O_{23}] \cdot 7H_2O$. Навеску 15 г (0.06 моль) H_2WO_4 перемешивали в 50 мл H_2O . К суспензии желтого цвета добавляли 1.7 г (0.0725 моль) $LiOH$ в 20 мл H_2O при энергичном перемешивании, величина рН раствора увеличивалась до 12. Мутный раствор быстро фильтровали, к светлому фильтру маленькими порциями добавляли 1.4 мл (0.024 моль) H_3PO_4 до рН 7.

Раствор снова перемешивали в течение 1 ч и фильтровали. Фильтрат охлаждали до $0^\circ C$. Через 24 ч полученные кристаллы были высушены и перекристаллизованы при $50^\circ C$ из H_2O . Выход составил 60%.

	W	P	O	Li
Найдено, %:	59.96;	4.07;	32.38;	2.56.
Для $Li_6P_2W_5O_{30}H_{14}$ вычислено, %:	59.99;	4.04;	32.35;	2.59.

Синтез $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ (1). Водный раствор (40 мл) перекристаллизованного $Li_6[P_2W_5O_{23}] \cdot 7H_2O$ (20 г, 0.032 моль) нагревали при $100^\circ C$ с обратным холодильником в течение 2 ч, затем горячий раствор фильтровали, с фильтра собирали $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$, сушили, перекристаллизовывали, затем отбирали пригодные для РСА кристаллы. Фильтрат охлаждали 48 ч при $0^\circ C$ и собирали непрореагировавший $Li_6[P_2W_5O_{23}] \cdot 7H_2O$, который снова использовали в синтезе $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$. Выход 54%.

	W	P	O	Li
Найдено, %:	70.57;	1.15;	26.46;	1.82.
Для $Li_7PW_{10}O_{43}H_{14}$ вычислено, %:	70.59;	1.18;	26.42;	1.79.

Элементный анализ выполнен в Аналитическом центре ФИЦ ПХФ и МХ РАН на CHNOS-анализаторе Vario El (Германия), Co, W, P, Li – на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-3 VEB Feinmesszeug-fabrik (Германия).

РСА. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на CCD-дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Англия [34]). Сбор, обработку данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполняли в программе CrysAlis PRO (Agilent Technologies UK Ltd, Англия). Структурные исследования в полном объеме проводили при температуре $100^\circ C$. Кристаллическая структура была расшифрована прямым методом с последующей серией синтезов Фурье. Позиции и температурные факторы всех атомов, за исключением Li, уточняли в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Позиции атомов водорода молекулы воды были выявлены из разностных синтезов и уточнены с наложением ограничений на длины связей и тепловые параметры. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL 6.14 [35]. Параметры элементарной ячейки кристаллов и основные кристаллографические данные представлены в табл. 1, координаты атомов и их эквивалентные изотропные смещения – в табл. 2, основные длины связей – в табл. 3.

Спектр ЯМР ^{31}P гетерополианиона $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ (1) снимали на спектрометре JEOL 400 ECX при 300 K в капилляре диаметром 5 мм в D_2O/H_2O в натрий-фосфатном буфере (рН 8) относительно эталона сравнения – 85%-ной H_3PO_4 .

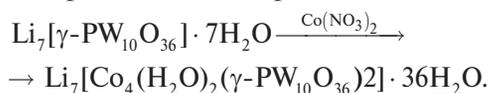
Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры кристаллической решетки комплекса $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1)

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{Li}_7\text{W}_{10}\text{PO}_{43}\text{H}_{14}$
M	7677.6
t , °C	100
λ , Å	0.71069
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	$P21212$
a , Å	12.401(3)
b , Å	18.948(4)
c , Å	9.636(2)
V , Å ³	2264(10)
Z	2
μ , мм ⁻¹	24.431
$F(000)$	1740
Размер кристалла, мм	$0.38 \times 0.32 \times 0.2$
Область сбора данных по θ , град	$4 < 2\theta < 55$
Общее число отражений	2952
Число независимых отражений	866
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	2665
GOOF по F_2	1.092
R -факторы по $[I > 3\sigma(I)]$	$R_1 = 0.047$, $wR_2 = 0.054$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.053$, $wR_2 = 0.058$
Остаточная электронная плотность (min/max), eÅ ³	1.4/1.8

$$^a R = \sum \left| |F_0| - |F_c| \right| / \sum |F_0|. \quad ^b R_w = \left[\frac{\sum W(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum W(F_0^2)} \right]^{1/2}.$$

Синтез четырехъядерного комплекса кобальта с полиоксвольфраматом лития $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (2).

Ниже приведена схема реакции:



Навеску 0.232 г (0.39 ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ растворяли в 20 мл 0.1 М натрий-фосфатного буферного раствора (рН 8) и при энергичном перемешивании добавляли 1 г (0.78 ммоль) $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Смесь нагревали при 80°C в течение 2 ч. После нагревания рабочий раствор дополнительно перемешивали ~15 мин и оставляли медленно испаряться при комнатной температуре. Через неделю образовывались фиолетовые кристаллы. Выход 54%.

	Co	W	P	O	Li
Найдено, %:	4.56;	70.64;	1.16;	2.77;	0.93.
Для $\text{Li}_7\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{20}\text{O}_{110}\text{H}_{76}$ вычислено, %:	4.53;	70.62;	1.18;	2.73;	0.93.

Комплекс был исследован методами ИК- и электронной спектроскопии, термостабильность — с помощью термогравиметрического анализа. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре PerkinElmer SpectrumTwo (США), оснащенный приставкой НПВО, в диапазоне 350–8000 см⁻¹. Отнесение полос выполняли на основании данных работы [36]. Электронный спектр поглощения комплекса снимали на приборе Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне длин волн 200–800 нм в 0.1 М натрий-фосфатном буферном растворе (рН 8) в кварцевой кювете ($l = 1$ см). Термогравиметрический анализ (ТГА)

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные изотропные смещения $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
O(1)	0.091(2)	-0.0252(9)	0.415(2)	0.5(3)
O(2)	0.0389(2)	0.0624(9)	0.224(2)	0.7(3)
O(3)	0.148(2)	-0.0404(9)	0.667(2)	0.6(3)
O(4)	0.050(2)	0.0831(8)	0.622(2)	0.3(3)
O(5)	0.303(2)	-0.0063(11)	0.492(2)	1.4(4)
O(6)	0.198(2)	0.1050(10)	0.425(2)	1.0(3)
O(7)	0.267(2)	0.0910(10)	0.691(2)	1.1(3)
O(8)	0.229(2)	-0.1327(9)	0.492(2)	0.8(3)
O(9)	0.032(2)	-0.1641(10)	0.420(2)	1.0(3)
O(10)	0.0949(2)	-0.1885(10)	0.689(2)	1.1(3)
O(11)	0.256(2)	0.0119(10)	0.221(2)	1.3(4)
O(12)	0.176(2)	-0.1261(10)	0.227(2)	0.9(3)
O(13)	0.391(2)	-0.1023(10)	0.297(2)	1.3(3)
O(14)	0.115(2)	0.1691(9)	0.215(2)	0.8(3)
O(15)	0.189(2)	0.0938(10)	0.0219(2)	1.3(4)
O(16)	0.340(2)	0.1488(10)	0.207(2)	1.4(4)
O(17)	0.035(2)	-0.1552(11)	0.023(2)	1.3(4)
O(18)	0.087(2)	-0.2592(10)	0.206(2)	1.2(3)
O–W(1)	0.165(2)	0.2437(11)	0.528(2)	1.6(4)
O–W(2)	0.464(3)	0.1270(16)	-0.022(3)	3.9(7)
O–W(3)	0.262(3)	-0.1926(16)	-0.102(3)	3.8(6)
O–W(4)	0.4900	0.0000	0.693(7)	6.8(15)
W(1)	0.18931(9)	0.04730(6)	0.5747(1)	0.00071(6)
W(2)	0.08606(10)	-0.12174(6)	0.5740(1)	0.00079(6)
W(3)	0.27025(10)	-0.07075(6)	0.3393(1)	0.00099(6)
W(4)	0.20994(10)	0.10710(6)	0.2004(1)	0.00097(6)
W(5)	0.04016(10)	-0.17320(6)	0.1986(1)	0.00116(7)
P	0.0000	0.0000	0.319(1)	0.8(2)
Li(1)	0.0000	0.0000	-0.0815(3)	0.0055(5)
Li(2)	0.1440(2)	0.2269(1)	-0.1588(2)	0.0274(4)
Li(3)	0.3359(2)	-0.0326(1)	-0.0857(3)	0.00409(5)
Li(4)	0.4319(2)	0.1721(1)	0.4981(2)	0.00212(4)

Таблица 3. Основные длины связей (d) в структуре $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
P–O(1)	1.536(12)	W(3)–O(13)	1.689(13)
P–O(2)	1.569(12)	W(4)–O(2)	2.291(12)
W(1)–O(1)	2.392(11)	W(4)–O(6)	2.144(13)
W(1)–O(3)	1.951(11)	W(4)–O(11)	1.903(13)
W(1)–O(4)	1.885(12)	W(4)–O(14)	1.952(12)
W(1)–O(5)	1.911(14)	W(4)–O(15)	1.746(13)
W(1)–O(6)	1.827(12)	W(4)–O(16)	1.769(14)
W(1)–O(7)	1.693(13)	W(5)–O(2)	2.320(12)
W(2)–O(1)	2.393(11)	W(5)–O(9)	2.151(13)
W(2)–O(3)	1.957(11)	W(5)–O(12)	1.933(13)
W(2)–O(4)	1.912(12)	W(5)–O(14)	1.949(13)
W(2)–O(8)	1.943(13)	W(5)–O(17)	1.719(13)
W(2)–O(9)	1.804(13)	W(5)–O(18)	1.724(12)
W(2)–O(10)	1.701(12)	Li(1)–O(2)	3.122(12)
W(3)–O(5)	1.944(13)	Li(1)–O(3)	3.136(12)
W(3)–O(8)	1.947(12)	Li(1)–O(4)	3.218(11)
W(3)–O(11)	1.938(13)	Li(1)–O(15)	3.065(14)
W(3)–O(12)	0.904(12)	Li(1)–O(17)	3.134(13)

проводили на синхротронном аналитическом анализаторе Netzsch STA 449F5 (Германия).

Кинетику выделения O_2 в фотохимической реакции регистрировали на вакуумной стеклянной установке с помощью калибровочного манометра. В качестве источника света использовали ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны применяли светофильтр с $\lambda = 450$ нм. Интенсивность света I_0 определяли с помощью ферриоксалатного актинометра в тех же условиях, в которых проводили фотолиз исследуемых образцов ($I_0 = 1.9 \times 10^{-7}$ моль/с) [37]. Квантовый выход фотогенерированного O_2 определяли по формуле: $\Phi = W_0/I_0$, где W_0 – начальная скорость образования O_2 . Перед облучением в кварцевый реактор, защищенный от света алюминиевой фольгой, загружали растворы акцептора электронов (персульфата натрия $Na_2S_2O_8$), фотосенсибилизатора (*трис*(2,2'-бипиридил)дихлоррутений(II)гексагидрата $(bpy)_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$) и комплекса $Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})] \cdot 36H_2O$, быстро продували азотом “ос. ч.”, дегазировали в вакууме и облучали. После каждого облучения количество O_2 определяли с помощью калибровочного манометра. Газообразные продукты реакций собирали в масс-спектрометрическую ампулу, соединенную с реактором, и анализировали на масс-спектрометре МИ-1201 (ООО “Селми”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена кристаллическая структура литийвольфрамфосфата $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ (1). Гетерополианион на-

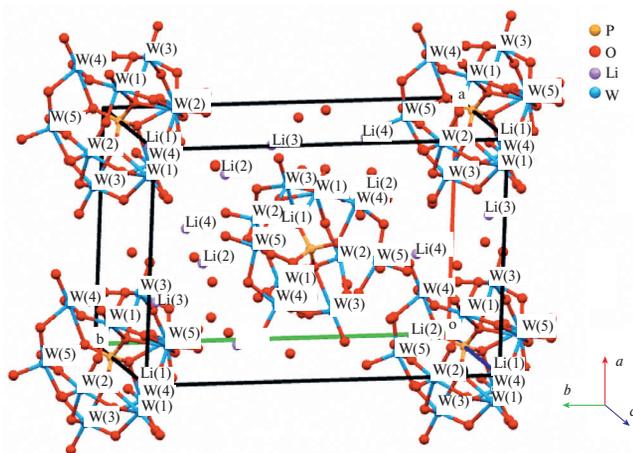


Рис. 1. Кристаллическая структура гетерополианиона $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$.

ходится на двойной кристаллографической оси и ограничен с обоих концов катионом $Li^+(1)$. Из рисунка видно, что в элементарную ячейку входят две молекулы гетерополианиона **1**, включающие литиевый катион $Li^+(1)$. Его асимметричная часть составляет половину аниона. В асимметричную часть структуры входят атом P, который находится на оси второго порядка, пять атомов W в общем положении, атом Li(1) находится на оси второго порядка, остальные атомы – Li(2), Li(3), Li(4) – в общем положении. На рисунке видны также атомы O, находящиеся в общем положении, а также четыре молекулы H_2O , три из которых находятся в общем положении, а одна – в частном. Основные длины связей приведены в табл. 3. Длины связей P–O мало отличаются: P–O(1) 1.536 Å, P–O(2) 1.569 Å, а расстояния W–O изменяются значительно: W(1)–O(1) 2.393 Å, а W(5)–O(17) 1.717 Å.

Изученная в работе структура может быть получена из структуры Кеггина удалением в двух триплетях части вершин и ребер у пары связанных по ребру октаэдров WO_6 с сохранением общего ребра и последующим поворотом триплетов W_3O_{13} на угол 60° . Удаление части атомов уменьшает электростатическое отталкивание, чем и объясняется стабильность структуры $PW_{10}P_{36}$.

Указанная вольфрамфосфатная структура соединения **1** сохраняется в растворе, так как раствор $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ проявляет один ^{31}P -резонанс (химический сдвиг $\delta = -13.2$ м.д., рис. 2), по-видимому, соль в растворе образует только один вид. Мы полагаем, что структура **1** сохраняется в растворе в течение длительного времени. Это связано, очевидно, с образованием ионных пар. Эффект противокатиона Li^+ в растворе очень важен в реакции фотохимического окисления воды с образованием O_2 .

При взаимодействии $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ (1) с $Co(NO_3)_2$ образуется четырехъядерный комплекс кобальта с вольфрамфосфатными лигандами и Li^+ с противокатионами $Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})_2] \cdot 36H_2O$ (2), в котором тетракобальтовое ядро содержит гидроксильные группы и окружено двумя вольфрамфосфатными лигандами. Комплекс изучен методами ИК- и электронной спектроскопии, его состав – с помощью элементного анализа, а термостабильность – с применением ТГА.

В ИК-спектре комплекса (рис. 3) присутствуют следующие асимметричные частоты колеба-

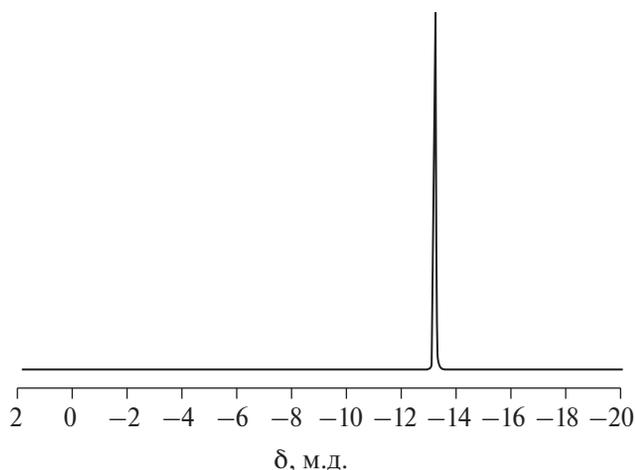


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{31}P $\text{Li}_7\text{PW}_{10}\text{O}_{36}$ ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, 400 МГц) в натрий-фосфатном буферном растворе, рН 8, 25°C, химический сдвиг (δ) относительно эталона сравнения – 85%-ной H_3PO_4 составляет –13.2 м.д.

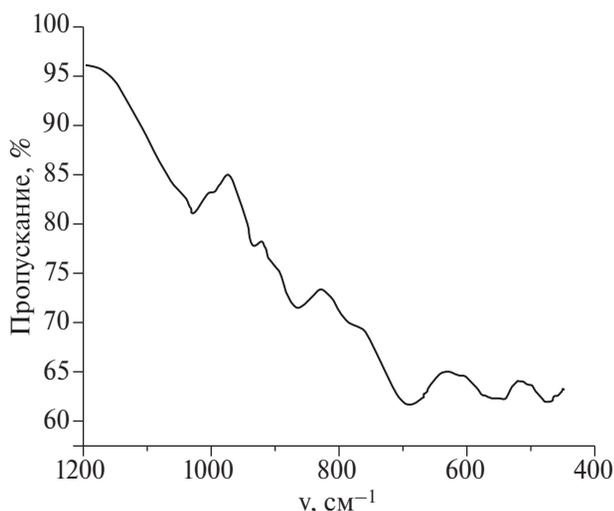


Рис. 3. ИК-спектр четырехъядерного комплекса кобальта $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$.

ний ($\nu_{\text{ас}}$, см^{-1}): (P–O) 1027, 994 (плечо), (W = O) 935, 910 (плечо), (W–O–W) $_{\text{угл}}$ 865, 783 (плечо), (W–O–W) $_{\text{конц}}$ 689, (Co–O) 556, (Co–O–Co) 476, а также $\nu_{\text{ас}}(\text{OH})$ 3000–3600, $\delta(\text{OH})$ 1600–1650, принадлежащие молекулам H_2O (на рисунке не показаны).

Электронный спектр поглощения (рис. 4), полученный в 0.1 М натрий-фосфатном буферном растворе (рН 8), показывает $d-d$ -переход с лиганда на металл в видимой области на длине волны $\lambda = 580$ нм (коэффициент молярной экстинкции $\epsilon_{580} = 330 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). По данным ТГА, комплекс является термостабильным до 500°C. При нагревании образца от 35 до 500°C со ско-

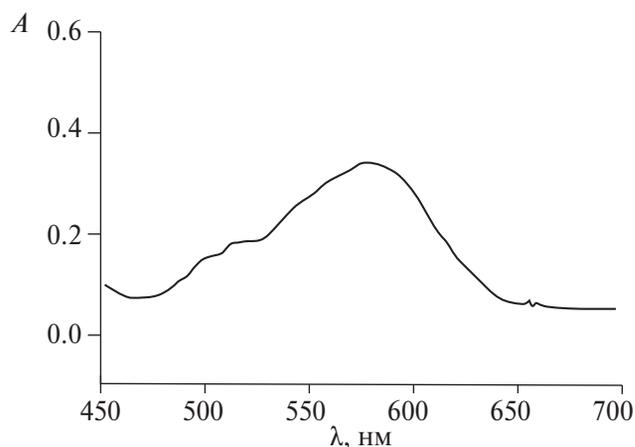


Рис. 4. Электронный спектр поглощения комплекса $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (500 мкмоль) при $\lambda = 580$ нм в 0.1 М натрий-фосфатном буферном растворе, рН 8, толщина кюветы $l = 1$ см.

ростью 5 град/мин наблюдается потеря массы 15.32%, остаточная масса составляет 84.68% (рис. 5, кривая 1), что соответствует испарению ~36 молекул H_2O . ДТГ (рис. 5, кривая 2) показывает эндотермический пик при температуре 80°C, который соответствует десорбции молекул кристаллизационной воды.

Четырехъядерный комплекс кобальта $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (Li_7Co_4) (2) оказался не только стабильным, но и активным гомогенным катализатором реакции фотохимического окисления воды с образованием O_2 в присутствии акцептора электронов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и фотосенсибилизатора $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2$ при облучении видимым светом ($\lambda = 450$ нм). На рис. 6

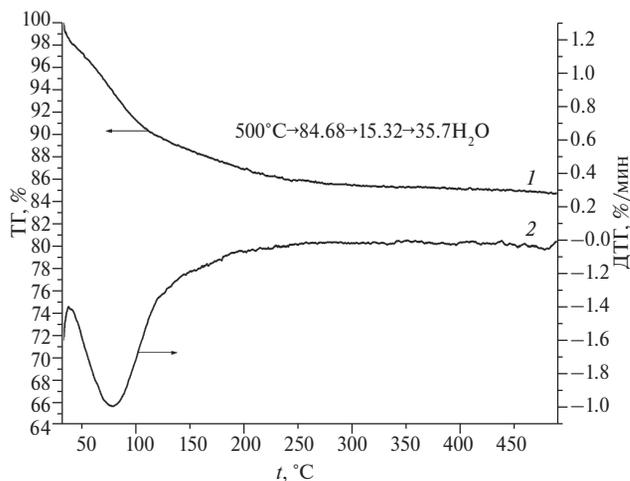


Рис. 5. Кривые термогравиметрического анализа комплекса $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере азота: 1 – ТГ; 2 – ДТГ. Скорость нагрева 5 град/мин.

Таблица 4. Число оборотов катализатора (TON), химический выход O_2 (Q), и квантовый выход фотогенерированного кислорода (Φ_{O_2}) в гомогенной каталитической системе окисления воды

Катализатор	TON	Q	Φ_{O_2}
Li_7Co_4	330	0.66	0.46
$Li_{10}Ru_4$	268	0.54	0.3
$Rb_8K_2Ru_4$	189	0.38	0.09

Примечание. $TON = nO_2/[kat]$, $Q = 2nO_2/[Na_2S_2O_8]$, $\Phi_{O_2} = W_0/I_0$, где W_0 – начальная скорость выделения кислорода, I_0 – интенсивность света ($I_0(450\text{ нм}) = 1.9 \times 10^{-7}$ моль/с).

приведены кинетические кривые выделения O_2 в присутствии разных катализаторов и противокатионов. На эффективность катализатора влияют как природа переходного металла и его лигандное окружение, так и противокатионы. Кинетика реакции образования кислорода, катализируемая 4-ядерным комплексом рутения с Rb^+ – противокатионом $Rb_8K_2[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\}(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 25H_2O$ (Rb_8Ru_4) (кривая 3), прекращается через ~ 30 мин, т.е. происходит разрушение катализатора с образованием оксосоединения рутения в более высокой степени окисления (Ru_4O_8), которое быстро превращается в RuO_2 , оседающий на стенках реактора в виде черни, что не наблюдали на катализаторах с Li^+ -противокатионами

(кривые 1, 2). На литиевых катализаторах (кривые 1, 2) кислород продолжает выделяться, но с меньшей скоростью, т.е. Li^+ -катион стабилизирует тетрарутениеовое и тетракобальтовое ядра. Из рис. 6 видно, что скорость образования O_2 на катализаторе Li_7Co_4 выше (частота оборотов катализатора за секунду TOF = 0.1 мкмоль/с) по сравнению с рутениевыми катализаторами (0.06 и 0.027 мкмоль/с соответственно). В табл. 4 продемонстрирована активность катализаторов.

Реакция окисления воды с Li^+ -противокатионами с образованием кислорода может продолжаться длительное время. Так, на катализаторе $Li_{10}[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\}(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$ ($Li_{10}Ru_4$) (кривая 2) реакция продолжается 24 ч, достигая высокой эффективности: выход O_2 $Q = 92\%$, число оборотов катализатора $TON = 475$, квантовый выход $\Phi_{O_2} = 30\%$ [31].

Изучение механизма действия противокатионов Ru^+ и Li^+ в четырехъядерных комплексах Ru (рис. 6, кривые 2, 3) методом цикловольтамперометрии показало, что редокс-потенциал катализатора $Li_{10}Ru_4$ выше ($E_{1/2} = 1012$ мВ), чем катализатора Rb_8Ru_4 ($E_{1/2} = 973$ мВ), что согласуется с полученными кинетическими данными, приведенными на рис. 6 [38]. Мы полагаем, что высокая эффективность исследуемого катализатора Li_7Co_4 связана с его более высоким редокс-потенциалом по сравнению с катализатором Rb_8Ru_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что Li^+ -противокатион играет существенную роль в катализе фотохимической реакции окисления воды с образованием O_2 в ИФС.

Использование в настоящей работе доступного недорогого переходного металла кобальта и Li^+ -противокатионов в синтезе четырехъядерного комплекса $Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})_2]$

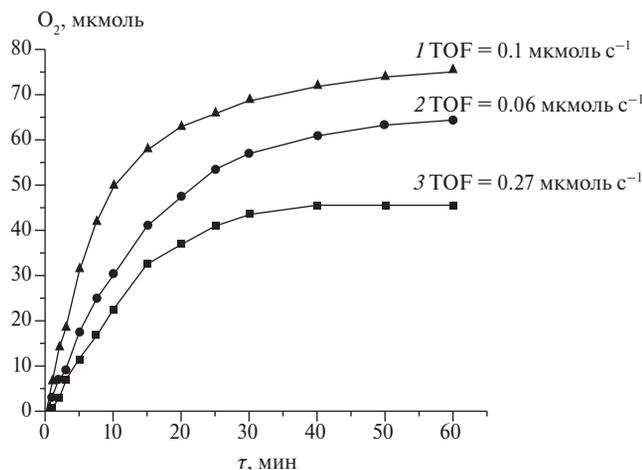


Рис. 6. Кинетика образования кислорода в фотокалалитической системе в присутствии катализаторов: 1 – $Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})_2] \cdot 36H_2O$ (Li_7Co_4), 2 – $Li_{10}[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\}(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$ ($Li_{10}Ru_4$), 3 – $Rb_8K_2[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\}(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 25H_2O$ ($Rb_8K_2Ru_4$). Условия: лампа ДРШ-1000, светофильтр $\lambda = 450$ нм, $d_{\text{кварц. реактора}} = 4$ см, $V_p = 48$ мл, 1 мМ $[Ru(\text{bpy})_3]^{2+}$, 5 мМ $Na_2S_2O_8$, 5 мкМ катализатора. 1 – 80 мМ натрий-фосфатный буфер; 2 – 80 мМ натрий-фосфатный буфер; 3 – 3 М H_2SO_4 .

· 36H₂O позволило получить более эффективный катализатор фотохимической реакции окисления воды с образованием O₂ по сравнению с рутениевым аналогом.

Этот катализатор фотохимического окисления воды последнего поколения можно рассматривать как неорганическую функциональную химическую модель холофермента, в котором ПОМ-лиганды играют роль апофермента, т.е. белковой части фермента, к которому прикреплен кофермент – кластер переходного металла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания (FFSG-2024- 0004) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T. // Polyoxo Anions: Synthesis and Structure. In Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3–6. N.Y.: Elsevier Science, 2004. V. 4. Ch. 4.09. P. 635.
2. Hill C.L. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 1.
3. Hill C.L. // Polyoxometalates: Reactivity in Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3–6. N.Y.: Elsevier Science, 2004. V. 4. Ch. 4.10. P. 679.
4. Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self – Assembly to Applications / Eds. Pope M.T., Müller A. Kluwer: Dordrecht, 2001.
5. Nishiyama Y., Nakagawa Y., Mizuno N. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 3639. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011001\)40:19<3639:AID-ANIE3639>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011001)40:19<3639:AID-ANIE3639>3.0.CO;2-0)
6. Kozhevnikov J.V. // Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley and Sons, 2002. ISBN: 0471623814
7. Корнев В.С., Сухих Т.С., Соколов М.Н. // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. 2023. Т. 72. № 1. С. 158.
8. Корнев В.С., Абрамов П.А., Соколов М.Н. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1575. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100324>.
9. Ткаченко О.П., Газаров Р.А., Кустов Л.М. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1180. <https://doi.org/10.31857/S0044453721080264>
10. Keggin J.F. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1934. V. 144. P. 75. <http://doi.org/10.1098/rspa.1934.0035>
11. Kärkäs M.D., Verho O., Jonston E.V., Åkermark B. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863. <https://doi.org/10.1021/cr400572>.
12. Geletii Y.V., Botar B., Kogerler P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 21. P. 3847. <https://doi.org/10.1002/anie.200705652>.
13. Sartorel A., Carraro M., Scorrano G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5006. <https://doi.org/10.1021/ja0778371>
14. Geletii Y.V., Huan Z., Hou Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7522. <https://doi.org/10.1021/ja901373m>
15. Toma F.M., Sartorel A., Iurlo M. et al. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 826. <https://doi.org/10.1038/nchem.761>
16. Besson C., Huang Z., Geletii Y.V. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 2784. <https://doi.org/10.1039/B926064A>
17. Murakami M., Hong D., Suenobu T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 11605. <https://doi.org/10.1021/ja2024965>
18. Zhu G., Geletii Y.V., Kogerler P. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 2084. <https://doi.org/10.1039/C1DT11211B>
19. Lv H., Geletii Y.V., Zhao C. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7572. <https://doi.org/10.1039/C2CS35292C>
20. Sartorel A., Bonchio M., Campagna S. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 42. P. 2262. <https://doi.org/10.1039/c2cs35287g>
21. Vickers J.W., Lv H., Sumliner J.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 14110. <https://doi.org/10.1021/ja4024868>
22. Sumliner J.M., Lv H., Fielden J. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 635. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800578>
23. Vickers J.W., Sumliner J.M., Lv H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 11942. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja5045488>
24. Han X.-B., Zhang Z.-M., Zhang T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 5359. <https://doi.org/10.1021/ja41886e>
25. Hurst J.K. // Science. 2010. V. 328. P. 315. <https://doi.org/10.1126/science.1187721>
26. Yagi M., Kaneko M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 21. <https://doi.org/10.1021/cr9801081>
27. Sens C., Romero I., Rodriguez M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7798. <https://doi.org/10.1021/ja0486824>
28. Suess-Fink G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 5888. <https://doi.org/10.1002/anie.200801121>

29. Gersten S.W., Samuels G.J., Meyer T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4029.
<https://doi.org/10.1021/ja00378a053>
30. Шматко Н.Ю., Джабиева З.М. Химическое моделирование фермента, окисляющего воду в фотосистеме II. Фотокаталитические преобразователи солнечной энергии в энергию химических топлив. 76 с. LAP LAMBERT Academic Publishing. Saarbrucken, 2012. ISBN: 978-3-659-29482-2
31. Джабиева З.М., Якуткина О.В., Джабиев Т.С., Шилов А.Е. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 117.
<https://doi.org/10.7868/S0453881114040030>
32. Джабиева З.М., Ткаченко В.Ю., Джабиев Т.С. // Химия высоких энергий. 2017 Т. 51. № 3. С. 230.
<https://doi.org/10.7868/S0023119317030056>
33. Domaille P.I. // Inorg. Synth. 1990. V. 27. P. 96.
<https://link.springer.com/book/10.1007/0-306-47625-8>
34. Agilent. CrysAlis PRO. Agilent Technologies UK Ltd. Yarnton, Oxfordshire, 2011.
35. Sheldrick G.M. SHELXTL. V. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS. Wisconsin: Madison, 2000.
36. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
37. Hatchard C.G., Parker C.A. // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1956. V. 235. № 1203. P. 518.
38. Джабиев Т.С. // Матер. Всерос. школы-конф. “Фотокатализ – от фундаментальных исследований до практического применения”. Новосибирск, 6–7 октября, 2022.

NEW LITHIUM TUNGSTOPHOSPHATE COMPLEX. SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE. CATALYTIC PROPERTIES OF A TETRANUCLEAR COBALT COMPLEX WITH TUNGSTENPHOSPHATE LIGANDS AND LITHIUM COUNTERCATION IN THE REACTION OF PHOTOCHEMICAL WATER OXIDATION IN ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

Z. M. Dzhabieva^a, G. V. Shilov^a, L. V. Avdeeva^a, T. A. Savinykh^a, T. S. Dzhabiev^{a,*}

^aFederal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

*e-mail: dzhabiev@icp.ac.ru

Polyoxotungstophosphate complex $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was synthesized. Structure was studied by the X-ray method. Rhombic crystals, space group P21212, $a = 12.401(3)$, $b = 18.948(4)$, $c = 9.636(2)$ Å, $V = 2265$ Å³, $Z = 2$ (the heteropolyanion sits on a crystallographic twofold axis), $\lambda = 0.71069$ Å. The complex is thermostable. The interaction of $\text{Li}_7\text{W}_{10}\text{PO}_{36}$ with $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ forms a tetranuclear complex $\text{Co}(\text{II}) \text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ – an effective catalyst for the water oxidation to O_2 . The number of turns of the catalyst is $\text{TON} = 330$, the quantum yield of photogenerated oxygen is $\Phi_{\text{O}_2} = 0.46$.

Keywords: polyoxometallates, ligand, cobalt, catalyst, artificial photosynthesis, efficiency

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Mn -ЗАМЕЩЕННОГО МАГНЕТИТА ДЛЯ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Ю. С. Гайдук^{а,*}, Е. В. Коробко^б, Л. В. Радкевич^б, Р. П. Голодок^а, А. Е. Усенко^а,
В. В. Паньков^а

^аБелорусский государственный университет,
пр-т Независимости, 4, Минск, 220050 Беларусь

^бИнститут тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. Петруся Бровки, 17, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: j_hajduk@list.ru

Поступила в редакцию 14.02.2024 г.

После доработки 27.03.2024 г.

Принята к публикации 28.03.2024 г.

Методом соосаждения (с различными вариантами последующей термической и механической обработки осадка) синтезирован феррит железа(II)-марганца(II) состава $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$. Материал исследован методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и магнетометрии. Порошок, прошедший на заключительном этапе синтеза обжиг в аргоне при 740°C (8.0 ч) и высокоэнергетический помол (1.0 ч), является перспективным функциональным наполнителем для магнитореологических материалов благодаря высокому значению напряжения сдвига (3500 Па при 625 мТл) масляной суспензии, изготовленной на его основе, и высокой маслоемкости, обеспечивающей седиментационную стабильность суспензии.

Ключевые слова: феррит железа-марганца, магнитореологические жидкости, ферритмагнетики

DOI: 10.31857/S0044457X24070049, **EDN:** ХООНВЕ

ВВЕДЕНИЕ

Ферритмагнитные микро- и наночастицы традиционно используются в качестве функционального компонента наполнителей магнитореологических жидкостей (МРЖ) для магнитоуправляемых устройств. При создании таких материалов желательны как можно большие удельная намагниченность и напряжение сдвига суспензий при приложении магнитного поля и как можно меньшая коэрцитивная сила частиц [1–5]. МРЖ состоят из трех основных компонентов: магнитных частиц, жидкости-носителя и функциональных добавок. Компоненты могут смешиваться различными способами, в последнее время приготовление МРЖ часто ведется с применением ультразвукового воздействия [6]. В качестве наполнителя часто используют частицы карбонильного железа, поскольку они обладают наибольшими значениями магнитной проницаемости и намагниченности насыщения [5–9]. Известны также МРЖ на основе магнетита и ферритов различного химического состава, а также МРЖ с комплексными наполнителями, содержа-

щими частицы различной химической природы. В определенных условиях эксплуатации (величине приложенного магнитного поля, температуре, давлении) магнитные частицы различного состава могут проявлять синергетический эффект [3]. К МРЖ, независимо от области их применения, предъявляется ряд общих требований, в частности, определенная степень дисперсности частиц твердой фазы, хорошая смачиваемость дисперсионной среды, равномерное распределение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде, агрегативная и седиментационная устойчивость, заданные реологические свойства (текучесть), способность к структурированию во внешнем магнитном поле [10].

Известны различные способы получения магнитных частиц: метод соосаждения, термолиз, золь-гель методы, синтез в мицеллах, сольвотермальный синтез и др. [11–17]. Метод соосаждения обладает очевидными преимуществами при масштабировании синтеза. Кроме того, высокая чувствительность метода к изменению внешних параметров (характер осадителя, концентрация

реагентов, температура синтеза, pH реакционной среды и т.д.) позволяет сравнительно легко варьировать размер и свойства частиц. Известно, что помимо химического состава заметное влияние на реологические свойства МРЖ оказывают размер частиц [18–20] и полидисперсность [21].

Цель настоящей работы состояла в получении и исследовании однофазных магнитных частиц $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ в качестве наполнителя МРЖ. Состав со степенью замещения марганцем $x = 0.3$ выбран как соответствующий порошку с наибольшим значением удельной намагниченности [5]. Принято считать, что при разработке оптимальных наполнителей МРЖ необходимо отдавать предпочтение материалам с высокими значениями удельной намагниченности и, по возможности, с низкими значениями коэрцитивной силы, чтобы повысить магнитоуправляемость жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердый раствор $Mn_3Fe_{2.7}O_4$ получен методом соосаждения при комнатной температуре из водных растворов соответствующих солей ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Все реактивы имели квалификацию “ч.”. Растворы солей железа брали в мольном соотношении $Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2 : 1$. Навески $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.3703 г), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (4.9934 г), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (1.7635 г) и $NaOH$ (2.8746 г) растворяли в дистиллированной воде объемом 30, 50, 100, 150 мл соответственно. Растворы солей смешивали и при интенсивном перемешивании вливали в раствор $NaOH$ (конечный pH 11). Осадок сушили на воздухе, затем проводили обжиг и помол в шаровом диспергаторе в различных условиях.

Исследование структуры полученных образцов выполняли методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3.0; CoK_α -излучение, $1/78897 \text{ \AA}$), сканирующей электронной микроскопии (Leo 1420) и инфракрасной (ИК) спектроскопии (спектрометр Avatar 330, Thermo Nicolet). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), соответствующие физическим размерам кристаллитов, определяли по уширению дифракционных рефлексов (метод Шеррера).

Рентгеновскую плотность рассчитывали по формуле:

$$d_x = \frac{8M}{a^2 N_A}, \quad (1)$$

где M – формальная молекулярная масса; a – параметр кристаллической решетки, \AA ; N_A – число Авогадро.

Плотность дислокаций δ (число линий на 1 м^2) оценивали по формуле:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (2)$$

где D – размер ОКР (размер кристаллитов).

Исследование магнитных характеристик проводили с помощью вибрационного магнетометра Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd в поле с максимальной напряженностью 8 Тл.

Высокоэнергетический помол порошков производили в шаровом диспергаторе Retsch PM400 при скорости вращения 170 об/мин в течение 0.5 и 1.0 ч.

Магнитореологическую чувствительность наполнителей определяли на вискозиметре HAAKE RV12, оснащенный индуктором магнитного поля, с измерительной ячейкой типа пластина–пластина. Нижняя пластина вискозиметра изготовлена из немагнитной стали, верхняя – из магнитной. Тестирование образцов МРЖ проводили в постоянном магнитном поле с индукцией 62.5–625 мТл. Магнитореологические свойства жидкости определяли в фиксированном магнитном поле при изменении скорости сдвига от 0.01 до 536 с^{-1} . Магниточувствительность оценивали по изменению напряжения сдвига МРЖ при воздействии постоянного магнитного поля различной индукции.

Для проведения тестирования образец МРЖ готовили путем механического диспергирования, используя в качестве магниточувствительной дисперсной фазы частицы $Mn_3Fe_{2.7}O_4$ (в различных вариантах синтеза) в количестве 20.0 мас. %, а в качестве жидкости-носителя – синтетическое масло Mobil 22. В качестве анти-седиментационной добавки применяли моноолеат глицерина в количестве 2.0 мас. %. Для увеличения распределения моноолеата глицерина по поверхности магнитных частиц его заранее растворяли в синтетическом масле. Предварительно просеянный порошок $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ вводили небольшими порциями при тщательном перетирании каждой из них.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнетит имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку, которая представляет собой плотнейшую упаковку

ионов кислорода. Катионы железа при этом располагаются в двух типах пустот, образующихся при укладке анионов. Это так называемые тетраэдрические и октаэдрические пустоты. Введение в кристаллическую решетку магнетита катионов других металлов может изменять его магнитные характеристики. При этом магнитные свойства образующихся твердых растворов непосредственно связаны с распределением катионов в кристаллической структуре [22]. В нашем предыдущем исследовании системы $M_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0-1.8$) было установлено, что зависимость удельной намагниченности насыщения от состава твердого раствора $M_xFe_{3-x}O_4$ в этом случае носит нелинейный характер [5]. Оказалось, что максимальная ее величина принадлежит составу $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (рис. 1).

Все синтезированные в настоящей работе образцы $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ имеют структуру кубической шпинели. На рис. 2 представлены дифрактограммы и ИК-спектры исследованных порошков.

В табл. 1 приведены рентгеноструктурные характеристики твердого раствора $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ после сушки на воздухе (образец 1), обжига при 740°C (образец 2), обжига и высокоэнергетического помола на протяжении 0.5 (образец 3) и 1.0 ч (образец 4).

На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено, что после обжига при

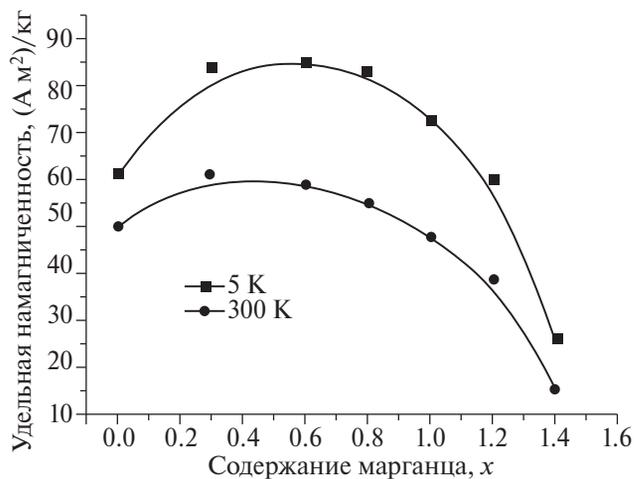


Рис. 1. Зависимость намагниченности насыщения $M_xFe_{3-x}O_4$ от степени замещения (x) при 5 и 300 К [5].

740°C происходит снижение как значения параметра элементарной ячейки a , так и ее объема V . После высокоэнергетического помола параметр элементарной ячейки, ее объем и рентгеновская плотность порошка практически не изменяются. Плотность дислокаций (δ) в порошках, подвергнутых обжигу и помолу, значительно меньше, чем в исходном порошке. Расчетный размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) в процессе обжига увеличивается в два раза (с 8 до 16 нм) и незначительно снижается после помола на протяжении 1.0 ч (табл. 1).

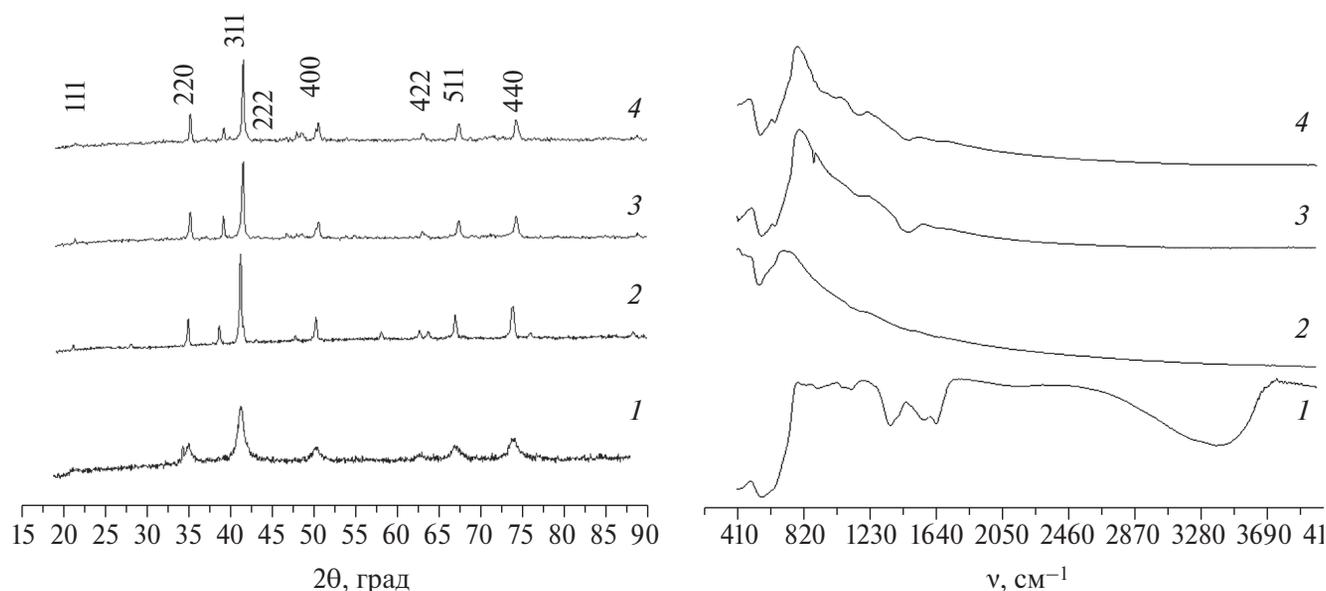


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) порошков состава $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ после сушки при 120°C (1), обжига при 740°C (2), обжига при 740°C и последующего высокоэнергетического помола в течение 0.5 (3) и 1.0 ч (4).

Таблица 1. Рентгеноструктурные характеристики твердых растворов $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (a – параметр кристаллической кубической решетки, V – объем элементарной ячейки, d – размер областей когерентного рассеяния, δ – плотность дислокаций, d_x – рентгеновская плотность)

№ образца	Условия получения	a , Å	$V \times 10^3$, нм ³	d , нм	$\delta \times 10^3$, дисл./см ²	d_x , г/см ³
1	Сушка 120°C	8.407	594	8	15.8	5.17
2	Обжиг 740°C	8.388	590	16	3.9	5.21
3	Обжиг 740°C + помол 0.5 ч	8.388	590	16	3.9	5.21
4	Обжиг 740°C + помол 1.0 ч	8.385	590	14	5.1	5.21

Примечание. На основе образца **1** была приготовлена МРЖ-1, на основе образца **2** – МРЖ-3, на основе образца **4** – МРЖ-4. МРЖ-2 была получена с помощью образца **1**, дополнительно обожженного при 300°C (2 ч).

Данные ИК-спектроскопии подтверждают формирование шпинельной структуры для всех составов. При введении катионов Mn^{2+} наблюдается смещение характеристических частот ν_1 (~ 560 см⁻¹) и ν_2 (~ 430 см⁻¹), относящихся к валентным колебаниям М–О в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, в область меньших значений. Это обусловлено наличием комбинированных полос колебаний валентных связей Fe–О в октаэдрических позициях с ионами Mn^{2+} в ближайшем координационном окружении Fe–О–Mn, что является причиной увеличения длины связи ($l_{MnO} > l_{FeO}$) и изменения величины силовой постоянной [23, 24].

На рис. 3 представлены результаты магнитных измерений частиц $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ при 300 К после термической обработки порошка при 300 и 740°C. Как следует из рисунка, кривые намагничивания и размагничивания во всех случаях практически совпадают. Максимальное значение намагниченности насыщения при 300 К со-

ставляет 56.97 (Ам²)/кг для порошка, прошедшего термообработку на воздухе в течение 2.0 ч при 300°C, и 74.3 (Ам²)/кг для порошка после обжига в аргоне в течение 8.0 ч при 740°C. Образец, обожженный при 300°C в течение 2.0 ч, имеет коэрцитивную силу ~ 0.12 кЭ, а образец, обожженный при 740°C, – около 0.16 кЭ. Исходный порошок (образец **1**) при 300 К имеет нулевую коэрцитивную силу, т.е. является суперпарамагнитным (рис. 3а).

Для сравнения исследованные ранее [25] и рекомендованные для практического применения в качестве функционального наполнителя ферриты цинка-кобальта обладали максимальным значением намагниченности насыщения при 300 К 97.9 (Ам²)/кг и коэрцитивной силой ~ 0.1 кЭ.

Изучение магнитореологических характеристик суспензии, содержащей свежесаженный $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, высушенный при 120°C (МРЖ-1),

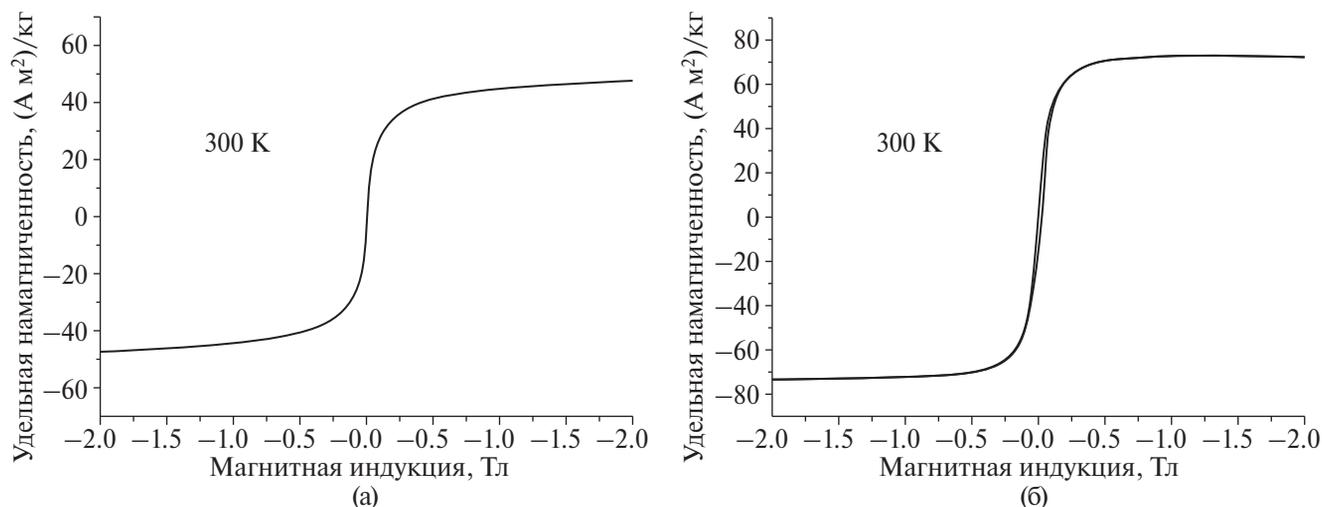


Рис. 3. Зависимости намагниченности насыщения $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ от напряженности магнитного поля: порошок после обжига на воздухе на протяжении 2.0 ч при 300°C (а), после обжига в аргоне на протяжении 8.0 ч при 740°C (б).

показало, что напряжение сдвига в магнитном поле с индукцией 625 мТл составляет ~ 330 Па при скорости сдвига 536 с^{-1} . Однако использование порошка, дополнительно обработанного при 300°C (МРЖ-2), позволило увеличить напряжение сдвига до 2100 Па при таких же условиях. С целью дальнейшего увеличения среднего размера частиц и, предположительно, напряжения сдвига магнитореологической суспензии был предпринят обжиг порошка при 740°C на протяжении 8.0 ч. Для предотвращения разложения материала на воздухе при высокотемпературном нагреве обжиг проводили в атмосфере аргона. Напряжение сдвига МРЖ-3 (рис. 4), изготовленной на основе обожженного таким образом образца $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$, составило ~ 4170 Па в магнитном поле с индукцией 625 мТл при скорости сдвига 536 с^{-1} (это значение превосходит аналогичное для исследованного ранее феррита кобальта-цинка, равное ~ 3500 Па) [23]). Далее был выполнен высокоэнергетический помол в шаровом диспергаторе на протяжении 0.5 ч. Изготовленная на основе молотого образца МРЖ-4 показала несколько меньшее напряжение сдвига, чем суспензия на основе образца без помола (МРЖ-3). При этом помол оказал положительное влияние на устойчивость МРЖ

за счет минимизации доли фракции крупных частиц (>2 мкм) и уменьшения среднего размера частиц в целом. Количество и положение рефлексов на дифрактограмме порошка (рис. 2а) после помола на протяжении 0.5 и 1.0 ч не изменились. Однако, в отличие от дифрактограммы свежесажженного порошка (1), на всех других дифрактограммах (2–4) присутствует небольшой дополнительный рефлекс приблизительно одинаковой интенсивности при 39.1° , который может принадлежать $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рефлекс с индексом $\langle 104 \rangle$).

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения порошка $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ до и после помола в шаровом диспергаторе. Как следует из рис. 4а, порошок после обжига характеризуется большим разбросом частиц по размеру (наряду с большим количеством частиц ~ 500 нм имеются крупные агломераты размером >5 мкм). При этом, как видно из рис. 4б, крупные частицы могут представлять собой пористую (губчатую) структуру, которая формируется в результате спекания первоначально мелких осажденных из водного раствора частиц. После помола крупные агломераты в порошке отсутствуют, все частицы имеют размер <2 мкм, при этом абсолютное большинство <1 мкм (рис. 4в).

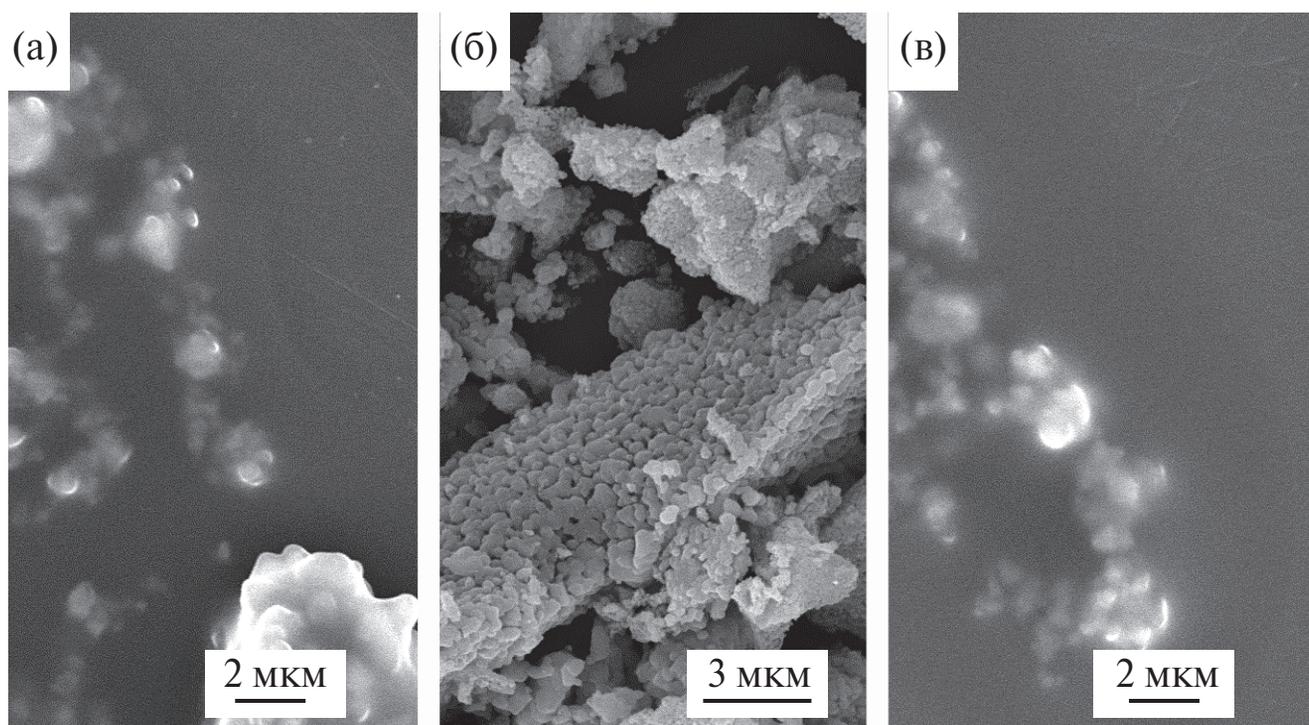


Рис. 4. СЭМ-изображения порошка $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ до (а, б) и после (в) высокоэнергетического помола в шаровом диспергаторе.

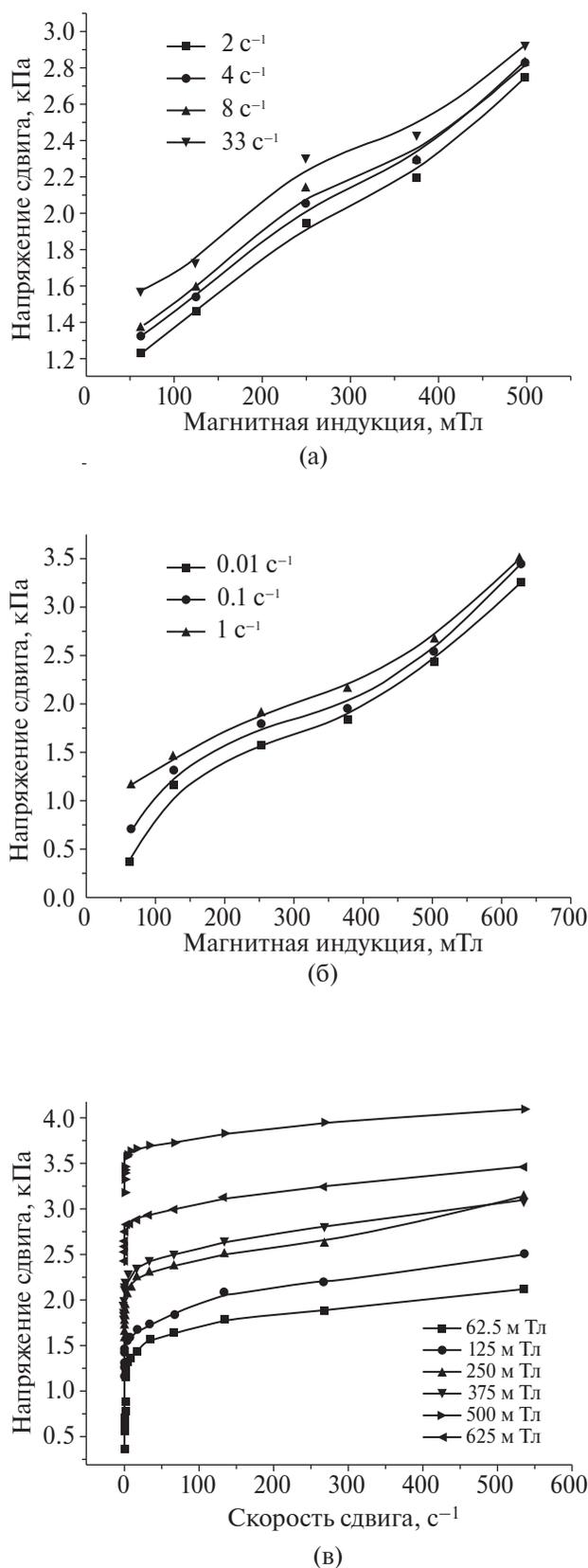


Рис. 5. Зависимости напряжения сдвига МРЖ-4 на основе $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (после обжига при $740^\circ C$ и помола в течение 1.0 ч) при различных скоростях сдвига и заданных значениях магнитной индукции (а, б) и кривые течения (в).

На рис. 5 представлены зависимости напряжения сдвига суспензий, изготовленных на основе $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (после обжига и помола) в индустриальном масле Mobil 22 (20.0 мас. %).

Как видно из представленных на рис. 4 данных, с ростом индукции магнитного поля увеличивается напряжение сдвига. Однако при малых скоростях сдвига (рис. 4а) напряжение сдвига МРЖ-3 практически не зависит от его скорости и состояние жидкости ближе к пластичному, а при увеличении скорости сдвига (рис. 4б) характер течения более соответствует вязкопластичному. Общий вид кривых течения (рис. 4в) показывает увеличение предела текучести МРЖ-3 с ростом индукции магнитного поля, а поведение жидкости в целом можно охарактеризовать как вязкопластичное при любой величине магнитного поля в исследованном диапазоне.

Высокое значение напряжения сдвига при относительно низкой магнитной индукции позволяет считать феррит марганца $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ перспективным материалом для использования в качестве наполнителя для МРЖ. Высокоэнергетический помол образца $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, произведенный на заключительной стадии синтеза, снижает средний размер частиц порошка, увеличивает его маслоемкость и, следовательно, повышает стабильность масляных суспензий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ синтеза однофазных частиц магнетита, замещенного марганцем, с оптимальным распределением частиц по размерам, обеспечивающим высокую стабильность магнитореологических суспензий. Порошок феррита $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (после обжига при $740^\circ C$ и высокоэнергетического помола на протяжении 0.5–1.0 ч) является перспективным наполнителем для магнитореологических материалов, поскольку изготовленная с его использованием магнитореологическая жидкость обладает высоким напряжением сдвига (>3500 Па) при относительно низкой магнитной индукции (~ 650 мТл). Дополнительными преимуществами предложенного наполнителя являются сравнительно высокая удельная намагниченность и небольшая коэрцитивная сила.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках задания государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Энергетические и ядерные процессы и технологии” на 2021–2025 гг. (задание 2.26 “Процессы температурной, сдвиговой и поляризационной релаксации в реологических средах при динамических воздействиях, разработка комплексных алгоритмов управления характеристиками материалов и устройств на их основе”, НИР 2.26.2 “Разработка термостабильных магниточувствительных дисперсных наполнителей для создания материалов, управляемых внешним магнитным полем”, регистрационный № 20211529.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляев Е.С., Ермолаев А.И., Титов Е.Ю., Туманов С.Ф.* Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение: монография. Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева. 2017. 94 с.
2. *Vekas L.* // *Adv. Sci. Technol.* 2008. V. 54. № 1. P. 127.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127>
3. *Fang F.F., Choi H.J., Jhonb M.S.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2009. V. 351. P. 46.
4. *Chary T.R.G., Allaparathi M., Dusa S. et al.* // *Intelligent Manufacturing and Energy Sustainability. ICIMES 2023. Smart Innovation, Systems and Technologies.* Singapore: Springer, 2024. V. 372.
https://doi.org/10.1007/978-981-99-6774-2_46
5. *Корсакова А.С., Котиков Д.А., Гайдук Ю.С., Паньков В.В.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2020. Т. 22. № 4. С. 466.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>
6. *Гордеев Б.А., Иванов Е.Г., Охулков С.Н. и др.* // *Вестник машиностроения.* 2023. № 6. С. 499.
<https://doi.org/10.36652/0042-4633-2023-102-6-499-504>
7. *Kordonsky W.* // *Materials Technology.* 1993. V. 8. № 11/12. P. 240.
8. *Ghaffari A., Hashemabadi S., Ashtiani M.* // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2015. V. 26. № 8. P. 881.
9. *Костров С.А., Тихонов П.А., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю.* // *Высокомол. соединения. Сер. А.* 2021. Т. 63. С. 198.
<https://doi.org/10.31857/S230811202103007X>
10. *Шульман З.П., Кордонский В.И.* Магнитореологический эффект. Минск: Наука и техника, 1982. 184 с.
11. *Гордеев Б.А., Ермолаев А.И., Охулков С.Н. и др.* // *Вестник машиностроения.* 2023. № 3. С. 192.
<https://doi.org/10.36652/0042-4633-2023-102-3-192-201>
12. *Гареев К.Г., Лучинин В.В., Мошников В.А.* // *Биотехносфера.* 2013. Т. 5. № 29. С. 2.
13. *Lu A.-H., Salabas E.L., Schutz F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 8. P. 1222.
<https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
14. *Новопашин С.А., Серебрякова М.А., Хмель С.Я.* // *Теплофизика и аэромеханика.* 2015. Т. 22. № 4. С. 411.
15. *Gupta A.K., Naregalkar R.R., Vaidya V. et al.* // *Nanomedicine.* 2007. V. 2. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.2217/17435889.2.1.23>
16. *Mathew D.S., Juang R.-S.* // *Chem. Eng. J.* 2007. V. 129. № 1–3. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>
17. *Kciuk M., Turczyn R.* // *J. Achievements Mater. Manufacturing. Eng.* 2006. V. 18. № 1–2. P. 127.
18. *Kumar J.S., Paul P.S., Raghunathan G., Alex D.G.* // *Int. J. Mech. Mater. Eng.* 2019. V. 14. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/s40712-019-0109-2>
19. *Chiriac H., Stoian G.* // *IEEE Transactions on Magnetics.* 2009. V. 45. № 10. P. 4049.
<https://doi.org/10.1109/tmag.2009.2024633>
20. *Pu H., Jiang F.* // *Nanotechnology.* 2005. V. 16. № 9. P. 1486.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/9/012>
21. *Manuel J.G. de Falco, Bombard A.J.F., Weeks E.R.* // *Smart Mater. Struct.* 2023. V. 32. № 4. P. 045014.
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/acbb47>
22. *Вест А.* // *Химия твердого тела. Теория и приложения.* В 2-х ч. / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.
23. *Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y. et al.* // *Nature.* 2003. V. 423. № 6942. P. 850.
<https://doi.org/10.1038/nature01687>
24. *Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В.* // *Бюллетень сибирской медицины.* 2008. Т. 7. № 2. С. 70.
<https://doi.org/10.20538/1682-0363-2008-2-70-78>

SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Mn-SUBSTITUTED MAGNETITE FOR MAGNETORHEOLOGICAL MATERIALS

Yu. S. Haiduk^{a,*}, E. V. Korobko^b, L. V. Radkevich^b, R. P. Golodok^a, A. E. Usenka^a, V. V. Pankov^a

^aBelarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

^bLykov Institute of Heat and Mass Transfer, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Minsk

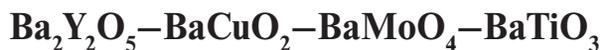
*e-mail: j_hajduk@list.ru

Iron(II)-manganese(II) ferrite with the composition $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ was synthesized using the coprecipitation method (with various options for subsequent thermal and mechanical treatment of the precipitate). The material was studied by X-ray phase analysis, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and magnetometry. The powder, which was fired in argon at 740°C (8.0 h) and high-energy grinding (1.0 h) at the final stage of synthesis, is a promising functional filler for magnetorheological materials. An oil suspension based on this powder shows a high shear stress value (3500 Pa at 625 mT). In addition, this powder has a high oil absorption capacity, which ensures sedimentation stability of the suspension.

Keywords: iron-manganese ferrite, magnetorheological fluids, ferrimagnets

УДК 542.8

ПОЛИКАТИОННЫЕ ПЕРОВСКИТЫ В СИСТЕМЕ

© 2024 г. М. Н. Смирнова^{а,*}, М. А. Копьева^а, Г. Д. Нипан^а, Г. Е. Никифорова^а,
А. Д. Япрынецев^а, А. А. Архипенко^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 22.03.2024 г.

Для сохранения однофазности кубического твердого раствора $\text{Ba}_2(\text{Y}, \text{Cu}, \text{Mo})_2\text{O}_6$, склонного к полиморфизму, использован оксид титана. В результате синтеза методом сжигания геля, отжига при 1000°C и последующего охлаждения в инерционно-термическом режиме впервые получена кубическая модификация $F\bar{4}3m$ $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMoTiO}_{14}$ без примеси перовскита $Fm\bar{3}m$. Методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения проведено сравнительное исследование образцов $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$ и $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMoTiO}_{14}$.

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые состояния

DOI: 10.31857/S0044457X24070054, **EDN:** XOMJFI

ВВЕДЕНИЕ

В пределах области гомогенности поликатионного кубического твердого раствора в системе Ba—Y—Cu—W—O было обнаружено изменение структуры. Для однофазных образцов серии $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.75$) [1] выделены два интервала: $0 \leq x \leq 0.25$ (базовая структура $\text{Ba}_8\text{Y}_3\text{CuW}_4\text{O}_{24}$) [1] и $0.4 \leq x \leq 0.6$ (базовая структура $\text{Ba}_4\text{YCuW}_2\text{O}_{12}$) [2], в которых с увеличением содержания Cu монотонно уменьшается параметр a кубической решетки $Fm\bar{3}m$ [1]. Отмечено одновременное существование двух кубических фаз ($\text{Ba} : \text{Y} : \text{Cu} : \text{W} = 8 : 2 : 7 : 3$) при 900°C с последующим образованием однофазного перовскита при 1000°C [3]. Способность Y занимать обе катионные позиции в перовскитной структуре ABO_3 [4] и возможность образования вакансий в В-позициях [5] приводят к существованию для перовскита в концентрационном тетраэдре системы $\text{BaO—Y}_2\text{O}_3\text{—CuO—WO}_3$ объема гомогенности [4], который удобно представить с помощью многогранного полиэдра [6].

В системе Ba—Y—Cu—W—O наряду с перовскитом $Fm\bar{3}m$ присутствует вторая кубическая полиморфная модификация [1–5, 8–15]. Деформация кубической ячейки [16–18] позволяет использовать перовскитоподобные фазы в качестве сегнетоэлектриков [19], мультиферроиков [20],

сверхпроводников [21] и электродов топливных элементов [22], но неконтролируемое искажение структуры приводит к невоспроизводимости физических свойств. Совместное существование нескольких полиморфных модификаций создает неопределенность при использовании перовскитоподобных фаз в качестве матриц для введения оптически активных катионов, поскольку не исключена диффузия между родственными структурами.

В отличие от системы Ba—Y—Cu—W—O , сведения о перовскитоподобных фазах на основе четверных оксидов в системе Ba—Y—Cu—Mo—O единичны. Сообщается, что при номинальном составе $\text{Ba}_{2.5}\text{YCu}_{0.5}\text{MoO}_{7.5}$ ($\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMo}_2\text{O}_{15}$) получен кубический перовскит $Fm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки $a = 0.83656$ нм, для которого приведена молекулярная формула $\text{Ba}_2(\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})(\text{Y}_{0.2}\text{Mo}_{0.8})\text{O}_6$ [7].

В настоящей работе высказано предположение о возможности предотвращения полиморфного перехода для многокомпонентного кубического твердого раствора $\text{Ba}_2(\text{Y}, \text{Cu}, \text{Mo})_2\text{O}_6$ с помощью допирования TiO_2 . Для этой цели использован классический перовскит BaTiO_3 , для которого кубическая модификация переходит в гексагональную выше 1400°C . Проанализированы оптические свойства твердых

растворов квазичетверной системы $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 – BaMoO_4 – BaTiO_3 в УФ/видимом и ИК-диапазонах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы системы $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 – BaMoO_4 – BaTiO_3 синтезировали методом сжигания геля, в качестве исходных реагентов использовали BaO (ч., ТУ 6-09-5397-88), $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., ТУ 6-09-4770-79), CuO (ос. ч., ТУ 6-09-3098-73), MoO_3 (ч. д. а., ТУ 6-09-4471-77), тетрабутилат титана $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ (техн., ТУ 6-09-2738-89) и азотную кислоту (ч. д. а., ГОСТ 4461-77), разбавленную водой в соотношении 1 : 1 (об.). Оксиды металлов и кристаллогидрат карбоната иттрия растворяли в азотной кислоте и к полученному раствору добавляли по каплям тетрабутилат титана. Далее реакционную смесь упаривали до образования геля, который после кратковременного возгорания превращался в серо-черный порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при 1000°C в течение 3 ч и охлаждали в инерционно-термическом режиме, не вынимая из печи [23, 24].

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение $\text{CuK}\alpha$) в интервале углов 2θ 10° – 70° с шагом сканирования 0.0133° . Результаты обрабатывали с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA. Количественный фазовый анализ проводили методом полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

Содержание Ba, Y, Cu, Mo и Ti в однофазных образцах контролировали с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на спектрометре Спектроскан МАКС-GVM (Россия) с использованием метода фундаментальных параметров.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области 4000 – 400 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} .

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200 – 1000 нм регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от $\text{Ba}_4\text{YCuW}_2\text{O}_{12}$ [2], образец $\text{Ba}_4\text{YCuMo}_2\text{O}_{12.5}$ оказался неоднородным и, наряду с перовскитом ($Fm\bar{3}m$), изоструктурным $\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_9$ [15] и $\text{Ba}_4\text{YCuW}_2\text{O}_{12}$, содержал BaMoO_4 и Y_2BaCuO_5 . В образце номинального состава $\text{Ba}_{2.5}\text{YCu}_{0.5}\text{MoO}_{7.5}$ ($\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMo}_2\text{O}_{15}$) [7] кроме BaMoO_4 образовался Y_2O_3 (рис. 1, кривая 1). Использование соотношения Ba : Y : Cu : Mo = 3 : 1 : 1 : 1 позволило снизить содержание примесного BaMoO_4 , однако наряду с примесями Y_2O_3 и CuO появилась кубическая модификация $F\bar{4}3m$ [11]. Увеличение содержания Cu до Ba : Y : Cu : Mo = 3 : 1 : 2 : 1 привело к исчезновению фазы $F\bar{4}3m$, но не снизило содержание примесей. При эквимольном удалении Ba и Mo из исходной смеси (3111) до $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$ (5221) был получен перовскит $Fm\bar{3}m$ без примеси $F\bar{4}3m$, но с примесью BaCuO_2 .

Следующее совместное удаление Ba и Cu привело к совместной кристаллизации модификаций $Fm\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$ в образце $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$ при незначительных иттрийсодержащих примесях (Y_2O_3 , Y_2BaCuO_5 и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{CuO}_8$, рис. 1, кривая 2). В результате снижения содержания Y

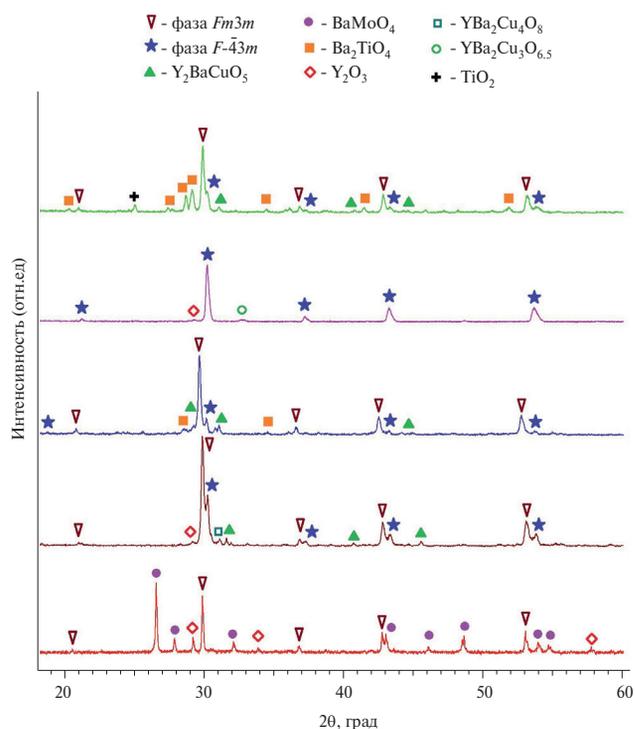


Рис. 1. Дифрактограммы образцов номинального состава: 1 – $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{CuMo}_2\text{O}_{15}$ (5212), 2 – $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$ (4211), 3 – $\text{Ba}_6\text{Y}_3\text{CuMoTiO}_{16.5}$ (63111), 4 – $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMoTiO}_{14}$ (52111), 5 – $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{CuMoTi}_2\text{O}_{17}$ (62112).

Таблица 1. Соотношение элементов в синтезированных образцах $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$ и $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$, %

Параметр	$Ba_4Y_2CuMoO_{11}$				$Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$				
	Ba	Y	Cu	Mo	Ba	Y	Cu	Mo	Ti
Определено	59.50	21.16	7.31	12.03	64.01	16.57	5.78	8.88	4.76
По формуле	61.96	20.06	7.17	10.82	64.06	16.59	5.93	8.95	4.47

(Ba : Y : Cu : Mo = 4 : 1.8 : 1 : 1) и изменения соотношения Cu : Mo (Ba : Y : Cu : Mo = 8 : 4 : 1 : 3 и 8 : 4 : 3 : 1) образовались многофазные смеси с участием кубической фазы $Fm\bar{3}m$.

Для предотвращения возможного полиморфного перехода в твердом растворе на первом этапе было использовано эквимольное замещение Cu и Mo на Ti. Наряду со смесью $Fm\bar{3}m$ и $F43m$ в образце $Ba_6Y_3CuMoTiO_{16.5}$ образовались Y_2BaCuO_5 и Ba_2TiO_4 (рис. 1, кривая 3). На следующем этапе была исследована возможность растворения $BaTiO_3$ в $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$. Полученный образец $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$ содержал только фазу $F43m$ и наименьшее количество примесей Y_2O_3 и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (рис. 1, кривая 4). Дальнейшее добавление $BaTiO_3$ к $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$ до соотношения Ba : Y : Cu : Mo : Ti = 6 : 2 : 1 : 1 : 2 привело к появлению перовскита $Fm\bar{3}m$, снижению содержания Y_2BaCuO_5 и увеличению содержания Ba_2TiO_4 (рис. 1, кривая 5). Замещение 20% катионов на Ti в В-позиции перовскита $Ba_4Y_2CuMoO_{12-\delta}$ позволило стабилизировать кубическую решетку $F43m$.

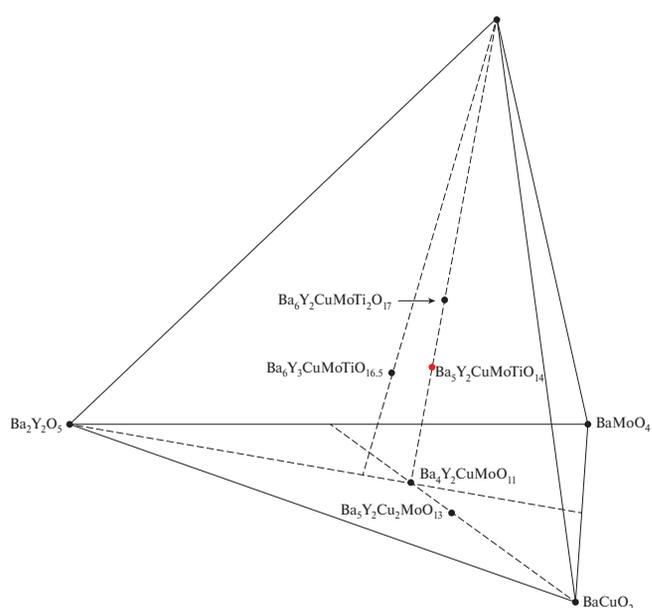
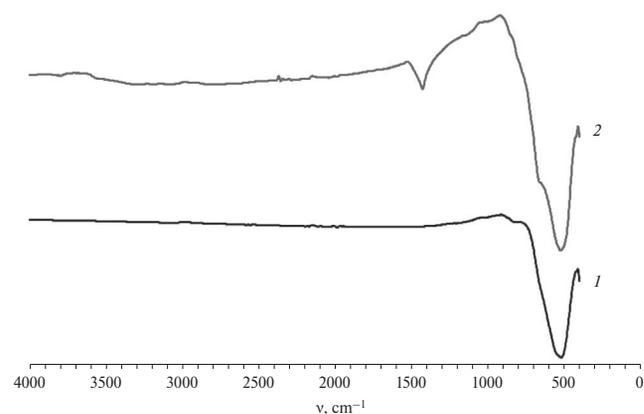
В табл. 1 представлены номинальные и экспериментально определенные соотношения из спектров РФС для образцов $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$ и $Ba_6Y_3CuMoTiO_{16.5}$, свидетельствующие о сохранении соотношений Ba, Y, Cu, Mo и Ti в синтезированных твердых растворах.

На рис. 2 представлено положение фигуративных точек для синтезированных образцов $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$, $Ba_5Y_2Cu_2MoO_{13}$, $Ba_6Y_3CuMoTiO_{16.5}$, $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$ и $Ba_6Y_2CuMoTi_2O_{17}$ в концентрационном тетраэдре $Ba_2Y_2O_5-BaCuO_2-BaMoO_4-BaTiO_3$.

На рис. 3 приведены ИК-спектры $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$ (1) и $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$ (2) после синтеза и отжига при 1000°C. В ИК-спектрах $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$ и $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$ наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 517 и 516.2 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям с изменением длины связи в октаэдрах MoO_6 [25] и TiO_6 [26] перовскита. Площадка или перегиб в области 780–830 cm^{-1}

свидетельствует о наличии асимметричных валентных колебаний в тетраэдрах MoO_4 [27], связанных, скорее всего, с присутствием в образце следовых количеств $BaMoO_4$, а полоса при 1424 cm^{-1} для $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$ указывает на валентные колебания Ti–O–Ti [28].

Результаты исследования оптических свойств образцов $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$ и $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$

**Рис. 2.** Концентрационный тетраэдр $Ba_2Y_2O_5-BaCuO_2-BaMoO_4-BaTiO_3$.**Рис. 3.** ИК-спектры образцов $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$ (1) и $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$ (2).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

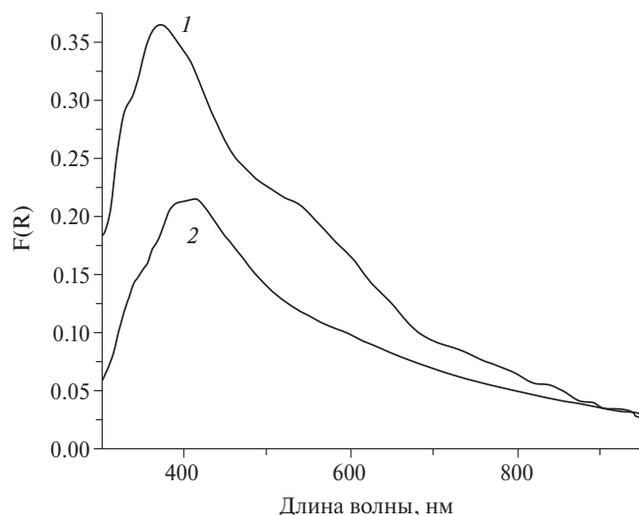


Рис. 4. Функция Кубелки–Мунка для образцов $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$ (1) и $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMoTiO}_{14}$ (2).

в УФ/видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра (рис. 4) представлены в форме функции Кубелки–Мунка, которую можно считать прямо пропорциональной поглощению, пренебрегая наличием сильного рассеяния или пропускания света образцами. Оба спектра содержат широкую полосу поглощения с максимумом при ~ 400 нм, которую можно отнести к полосе с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ [29] для позиций Cu^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении перовскита и поглощению самого перовскита. В спектре $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$ (рис. 4, спектр 1) дополнительно наблюдается малоинтенсивная уширенная полоса в диапазоне 500–650 нм, которую можно отнести к поглощению позициями Cu^{2+} в плоскоквдратном кислородном окружении BaCuO_2 [30]. В спектре $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMoTiO}_{14}$ (рис. 4, спектр 2) дополнительных полос Cu^{2+} для других типов окружения не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля впервые получены кубические твердые растворы номинальных составов $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$ и $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMoTiO}_{14}$. Установлено, что варьирование соотношений $\text{Ba} : \text{Y} : \text{Cu} : \text{Mo} : \text{Ti}$ в системе $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 – BaMoO_4 – BaTiO_3 способно предотвратить полиморфный переход $F\bar{4}3m \leftrightarrow Fm\bar{3}m$ в твердом растворе. Оптическое поглощение $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{CuMoTiO}_{14}$ указывает на наличие Cu^{2+} только в октаэдрическом кислородном окружении, характерном для перовскитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia-Ruiz A., Bokhimi X. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0024>
2. Bryntse I. // Acta Chem. Scand. 1990. V. 44. P. 855. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.44-0855>
3. Кольцова Т.Н. // Инженерная физика. 2003. № 1. С. 9.
4. Кольцова Т.Н. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 751.
5. Bokhimi X., Morales A., Garcia-Ruiz A. // Powder Diffraction. 1996. V. 11. № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1017/S0885715600008903>
6. Нунан Г.Д., Смирнова М.Е., Никифорова Г.Е. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 989. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090100>
7. Gu L.-N., Li R.-K., Chen Z.-Y. et al. // Chinese J. Low. Temp. Phys. 2000. V. 22. № 1. P. 77.
8. Ferguson G., Trotter J. Structure Reports for 1990: Metals and Inorganic Sections. Springer Science & Business Media, 2013. 339 p.
9. Bremer M., Langbein H. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1996. V. 33. № 11. P. 1173.
10. Yaron U., Kowal D., Felner I. et al. // Physica C. 1990. V. 168. № 5–6. P. 546. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(90\)90075-P](https://doi.org/10.1016/0921-4534(90)90075-P)
11. Kitahama K., Hori Y., Kawai T. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. № 5A. P. L809. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.L809>
12. Bokhimi X. // Physica C. 1991. V. 175. № 1–2. P. 119. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)90242-Q](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90242-Q)
13. Marsumoto Y., Irie F. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. № 3A. P. L416. <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L416>
14. Marsumoto Y., Mori M., Yasuda T. // Physica B. 1990. V. 165–166. Part 2. P. 1691. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(09\)80431-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(09)80431-6)

15. Bokhimi X., Garcia-Ruiz A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1989. V. 169. P. 233.
<https://doi.org/10.1557/PROC-169-233>
16. Gupta S. // Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage. 2021. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102802-5.00001-7>
17. Кузьминов Ю.С., Осико В.В., Прохоров А.М. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 8. С. 1621.
18. Леманов В.В., Смирнова Е.П., Зайцева Н.П. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 8. С. 1590.
19. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. 1985. Л.: Наука, 396 с.
20. Акбашев А.Р., Кауль А.Р. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 12. С. 1211.
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n12ABEH004239>
21. Кравченко В.С. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 6. С. 585.
<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n06ABEH003756>
22. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 644.
<https://doi.org/10.1070/RCR4979>
23. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 6. С. 746.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2260236X>
24. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 925.
<https://doi.org/10.1134/s0036023622070221>
25. Фомичев В.В., Полозникова М.Э., Кондратов О.И. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 9. С. 1601.
26. Abdel Aal A., Hammad T.R., Zawrah M. et al. // Acta Phys. Polonica A. 2014. V. 126. № 6. P. 1318.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.1318>
27. Phuruangrat A., Kuntalue B., Thongtem T. et al. // Mater. Sci.-Poland. 2015. V. 33. № 3. P. 537.
<https://doi.org/10.1515/msp-2015-0093>
28. Vetrivel V., Rajendran K., Kalaselvi V. // Int. J. Chem. Tech. Research. 2015. V. 7. № 3. P. 1090.
29. Buvaneswari G., Aswathy V., Rajakumari R. // Dyes Pigments. 2015. V. 123. P. 413.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.024>
30. Paulus E.F., Miehe G., Fuess H. et al. // J. Solid State Chem. 1991. V. 90. № 1. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90166-F](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90166-F)

POLYCATION PEROVSKITES IN THE SYSTEM

$Ba_2Y_2O_5-BaCuO_2-BaMoO_4-BaTiO_3$

M. N. Smirnova^{a,*}, M. A. Kopeva^a, G. D. Nipan^a, G. E. Nikiforova^a, A. D. Yaprntsev^a,
A. A. Arkhipenko^a

^aKurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

To maintain the single-phase nature of the cubic solid solution $Ba_2(Y,Cu,Mo)_2O_6$, which is prone to polymorphism, titanium oxide was used. As a result of the synthesis by burning the gel, annealing at 1000°C and subsequent cooling in an inertial thermal mode, the cubic modification $F43m$ without an admixture of perovskite $Fm3m$ for the composition $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$ was obtained for the first time. A comparative study of samples $Ba_4Y_2CuMoO_{11}$ and $Ba_5Y_2CuMoTiO_{14}$ was carried out using the methods of X-ray phase analysis, X-ray fluorescence spectrometry, infrared spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy.

Keywords: multicomponent oxide systems, phase states

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ

© 2024 г. А. Е. Медведева^{а,*}, Е. В. Махонина^а, М. М. Клименко^а, Ю. А. Политов^а, А. М. Румянцев^б, Ю. М. Коштыл^б, А. С. Головешкин^с, А. А. Курлыкин^а

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

^бФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

*e-mail: anna.ev.medvedeva@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 11.04.2024 г.

Принята к публикации 11.04.2024 г.

Получены обогащенные литием слоистые оксиды $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ твердофазной реакцией прекурсоров с источником лития и последующим высокотемпературным отжигом. Исследовано влияние метода синтеза прекурсора на функциональные свойства получаемого катодного материала. Прекурсоры синтезированы методом соосаждения (гидроксидный и карбонатный прекурсоры) и сольвоотермальным методом (оксалатный и гидроксидные прекурсоры). В процессе синтеза варьировали следующие параметры: осадитель и pH осаждения при использовании метода соосаждения и комбинацию реакционная среда/осадитель в случае сольвоотермального метода. Образец, полученный сольвоотермальным методом, характеризуется высокими значениями разрядной емкости: 233.2 (0.1C) и 175.3 мАч/г (0.4C) с остаточной разрядной емкостью 94 (50 цикл) и 80.5% (65 цикл) соответственно. Образцы со сравнимыми электрохимическими показателями сходны по морфологии. Эти материалы агломерированы и характеризуются бимодальным распределением с максимумами в областях 14–19 и 55–60 мкм. Подход, учитывающий взаимосвязь морфологии с электрохимическими свойствами, позволит получать электродные материалы для литий-ионного аккумулятора с лучшими электрохимическими характеристиками.

Ключевые слова: катодные материалы, метод синтеза, морфология

DOI: 10.31857/S0044457X24070067, EDN: XOHNDU

ВВЕДЕНИЕ

Использование литий-ионных технологий в последнее десятилетие вышло за рамки применения в портативной технике. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются составной частью современных электромобилей, стационарных источников хранения энергии и других устройств, требующих большой энергоемкости [1–3]. Энергоемкость ЛИА в большей степени определяется характеристиками катода. К наиболее энергоемким катодным материалам относят класс соединений на основе обогащенных литием слоистых оксидов (**Li-rich оксидов**) [4–6]. Обратимая разрядная емкость таких материалов за счет сочетания особенностей кри-

сталлической структуры и химического состава может достигать 250 мА ч/г и выше, что из-за более широкого интервала рабочего напряжения (2.5–4.8 В) по сравнению с традиционными коммерческими катодными материалами (LiCoO_2 , LiFePO_4/C , LiMn_2O_4) составляет плотность энергии >900 Вт ч/кг.

Структуру Li-rich оксидов в литературе относят либо к твердым растворам на основе моноклинной фазы $\text{Li}_{1+x}(\text{NiCoMn})_{1-x}\text{O}_2$ [7, 8], либо к композитам/нанокомпозитам $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ смеси двух фаз: моноклинной Li_2MnO_3 (пр. гр. $C2/m$) и ромбоэдрической LiMO_2 (пр. гр. $R\bar{3}m$, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) [9–11].

До настоящего времени данные материалы не коммерциализированы из-за имеющихся у них существенных недостатков [12–14]. Во-первых, низкая кулоновская эффективность первого цикла, обусловленная необратимой перестройкой структуры при высоком напряжении, сопровождаемой выделением лития и кислорода из материала [15]. Во-вторых, значительное снижение удельной энергоёмкости в процессе циклирования, возникающее вследствие трансформации слоистой структуры, приводящей к резкому падению значений ёмкости и среднего напряжения [16].

Для снижения негативных эффектов перестройки структуры и улучшения электрохимических характеристик Li-rich оксидов используют различные методы, такие как модифицирование поверхности [17] и допирование [18, 19]. Одним из действенных способов, замедляющих нежелательные структурные превращения и, соответственно, увеличивающих срок службы Li-rich оксидов, является подбор благоприятных морфологических параметров [9].

Безусловно, существует множество исследований, посвященных изучению влияния метода синтеза на морфологию литированных оксидов и последующему поиску взаимосвязи морфологии и электрохимических свойств этих оксидов. Сложность химического состава и получаемой структуры, а также многовариантность исполнения одного и того же типа синтеза оказывают влияние на морфологию, поэтому данный тип исследований не теряет своей актуальности.

Например, сольватермальный синтез был использован в работах [20, 21]. Полученные материалы представляют собой пористые структуры из агломерированных нанопластинок, сформированные в полые узкие пирамиды, собранные вместе напоподобие лепестков цветка, или в полые микросферы. Полученные образцы демонстрируют высокие начальные значения ёмкости и циклируемости, что, по мнению авторов, связано с их морфологическими особенностями. Пористая микроструктура материала обеспечивает не только хорошую структурную прочность, но и уменьшает диффузионный путь ионов за счет малой толщины нанопластины и возможности лучшего проникновения электролита внутрь пористого агломерата. Схожие результаты были получены для отдельных нанопластинок в работе [9]. По мнению авторов [9], такой материал обладает лучшей структурной стабильностью благо-

даря минимизации микроструктурных трещин в электроде и высоким коэффициентам диффузии.

В работе [22] сольватермальным методом в среде этанола были получены плотные однородные пластинки преимущественно гексагональной формы, а при гидротермальном синтезе формировались кубооктаэдры с высокой моносферностью и четкими гранями. Авторы отмечают, что меньший размер пластин, полученных сольватермальным методом, также благоприятно сказывается на электрохимических свойствах материала.

В работе [23] авторы исследовали влияние среды, в которой проводили сольватермальный синтез, на морфологию получаемых порошков. Так, при синтезе в смеси воды и этиленгликоля образовывались агрегаты сферической формы, в смеси воды и поливинилпирролидона – кубические, а в чистой деионизованной воде – арахисоподобные агломераты. Полученные в данной работе материалы характеризуются меньшими значениями начальной ёмкости по сравнению с пористыми агрегатами из описанных выше работ, но лучшей насыпной плотностью благодаря своей однородной плотной структуре.

В работе [24] методом соосаждения получены карбонатные прекурсоры и показано, что при увеличении времени выдержки соосаждаемой смеси формирующиеся частицы прекурсора приобретают сферический вид, и его же наследует конечный литированный оксид. Образцы со сферическими частицами обладают хорошей насыпной плотностью (до 1.6 г/см³) и лучшими электрохимическими характеристиками.

Литированные оксиды на основе гидроксидного прекурсора, сформированного в процессе соосаждения в пористые иерархические структуры из агломерированных нанопластинок с открытой гранью (010) на торцах, исследованы в работе [25]. Морфология была сохранена у образцов и после литирования. Такая упаковка нанопластинок, с одной стороны, формирует 3D-сеть для ионного транспорта, а с другой – эффективно пропитана электролитом благодаря пористой структуре. Полученный материал демонстрирует превосходные электрохимические данные, в том числе сохранение ёмкости при циклировании. Похожие структуры с электрохимически активной гранью (010) были получены и в работе [26].

Авторы работы [27] исследовали изменение морфологии Li-rich оксидов на примере $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ в зависимости от условий отжига. Показано, что варьирование температуры отжига, в том числе при введении источника лития, позволяет изменять размер зерна, а меньший размер частиц улучшает обратимость введения/извлечения лития в структуру литированного оксида. В этом случае уменьшается сопротивление переносу заряда на границе раздела электрод/электролит и коэффициент диффузии Li^+ увеличивается более чем на четыре порядка, что отражается на электрохимической емкости.

Несмотря на большое количество работ, посвященных синтезу, строению и морфологии Li-rich слоистых оксидов, систематическое изучение этих соединений остается актуальной задачей.

В настоящей работе исследовано влияние метода синтеза обогащенных литием оксидов $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ на их морфологию, физико-химические и функциональные свойства. Карбонатные и гидроксидные прекурсоры получены методом соосаждения и сольвотермальным методом при различных параметрах синтеза. Литированные оксиды получены из прекурсоров твердофазной реакцией с источником лития высокотемпературным многоступенчатым отжигом.

Цель данной работы – выявить влияние особенностей морфологии синтезируемых различными методами катодных материалов на основе обогащенных литием оксидов на их электрохимические свойства. Для этого проведено сравнение характеристик катодных материалов на основе обогащенных литием оксидов одного состава, полученных разными методами и имеющих, соответственно, морфологические особенности, присущие данному методу синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом соосаждения и сольвотермальным методом синтезировали карбонатные и гидроксидные прекурсоры, смешивали их с гидроксидом лития и тщательно гомогенизировали, перетирая в агатовой ступке в среде этанола. Полученную смесь подвергали многоступенчатому отжигу в муфельной печи в воздушной среде при температурах 480 (6 ч) и 900°C (6 + 6 ч). Перед началом каждого отжига смеси гомогенизировали.

При синтезе прекурсоров методом соосаждения исследовали влияние осадителя и величины рН. Этим методом получены образцы LR-CH (осадитель – гидроксид натрия, рН осаждения 11) и LR-CC (осадитель – карбонат натрия, рН осаждения 7.5).

При синтезе прекурсоров сольвотермальным методом варьировали реакционную среду (изопропиловый спирт (ИПС), вода) и осадитель (гидроксид калия, оксалат аммония). В результате получены образцы LR-S1 (KOH/ИПС), LR-S2 (KOH/H₂O) и LR-S3 ((NH₄)₂C₂O₄/H₂O).

Подробное описание синтеза и реактивов приведено в Приложении.

Морфологию, микроструктуру и равномерность распределения элементов по составу исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на приборе NVision-40 (Carl Zeiss).

Распределение частиц по размерам осуществляли с помощью лазерного анализатора Analysette 22 MicroTec Plus.

Содержание металлов в полученных образцах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Thermo Scientific iCAP XR.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, $\lambda = 0.15418$ нм, 40 кВ/40 мА) в режиме $\theta/2\theta$ -сканирования в интервале углов 2θ 10°–80° с шагом 0.02°.

Исследование электрохимической активности полученных катодных материалов осуществляли в дисковых макетах габарита CR2032 с использованием зарядно-разрядных стендов Neware CT3008W-5V10mA. Электродный слой состоял из исследуемого катодного материала (92 мас. %), электропроводящей добавки (сажа Super C65 (Timcal) 5 мас. %) и связующего (поливинилиденфторид Solef 5130 (Solvay) 3 мас. %). В качестве отрицательного электрода использовали литиевую фольгу, в качестве электролита – TC-E918 (Tinci), представляющий собой 1M LiPF₆ в смеси этиленкарбоната/пропиленкарбоната/диэтилкарбоната/этилметилкарбоната/пропилацетата (EC/PC/DEC/EMC/PA). После сборки дисковых макетов проводили циклы формовки при токе 20 мА/г: два цикла

заряда/разряда в диапазоне напряжений 2.5–4.3 В, за которыми следовала электрохимическая активация материала в диапазоне напряжений 2.5–4.5 В (2 цикла), 2.5–4.6 В (2 цикла) и 2.5–4.7 В (2 цикла). Величину тока при гальваностатическом циклировании варьировали от 20 до 80 мА/г. Работоспособность материалов оценивали также при высоких токах разряда в диапазоне 80–480 мА/г, при постоянном токе заряда 80 мА/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прекурсоры, синтезированные методом соосаждения и сольвотермальным методом

(табл. 1), представляют собой агломераты, состоящие из мелких первичных частиц (рис. 1).

Методом карбонатного соосаждения получены сферические агломераты прекурсора PR-CC (рис. 1а), прекурсоры на основе гидроксидов (PR-CH, PR-S1, PR-S2) сформировались (независимо от метода синтеза) в виде неопределенных по форме рыхлых агломератов (рис. 1в–1д). Рост размеров агломератов гидроксидных прекурсоров происходит с увеличением отношения осадителя к переходным металлам. Прекурсор PR-S3, образованный оксалатами переходных металлов, сформировался в кубические агломераты, состоящие из крупных призматических

Таблица 1. Параметры синтеза прекурсоров

Образец/прекурсор	Прекурсор	Форма агломератов прекурсора	Среда	Осадитель	C_M^* , М	C_{Pr}^{**} , М	C_{Pr}/C_M
LR-CC/PR-CC	ПМ карбонат	Сферическая	DW	Na_2CO_3	2	2	—
LR-CH/PR-CH	ПМ гидроксид	Бесформенные	DW	КОН	2	2	1
LR-S1/PR-S1	ПМ гидроксид	Бесформенные	ИПС	КОН	0.5	1	2
LR-S2/PR-S2	ПМ гидроксид	Бесформенные	DW	КОН	1.9	4.6	2.42
LR-S3/PR-S3	ПМ оксалат	Кубические	DW	$(NH_4)_2C_2O_4$	1.9	0.4	—

* Начальная концентрация переходных металлов.

** Начальная концентрация осадителя.

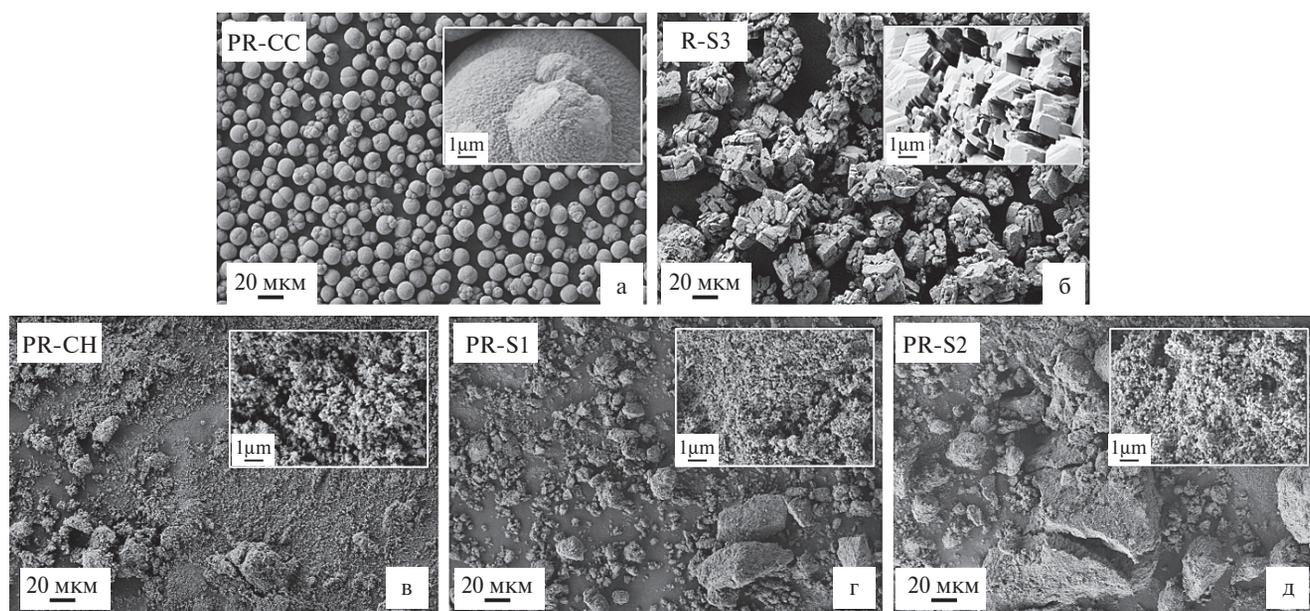


Рис. 1. Микрофотографии прекурсоров: карбонатного PR-CC (а), на основе оксалатов PR-S3 (б), а также на основе гидроксидов PR-CH (в), PR-S1 (г) и PR-S2 (д).

частиц (рис. 1б). Гидроксидный и карбонатный прекурсоры обладают сравнимыми по размерам первичными частицами (рис. 1а, 1в, 1г, 1е, S1, S2). Хотя образцы LR-CH и LR-S2 и получены разными методами (соосаждением и сольвотермальным методом), многие параметры синтеза совпадают. Для обоих образцов в качестве исходных реагентов использовали нитраты переходных металлов, в качестве осадителя – гидроксид калия, реакцию проводили в деионизированной воде с длительной выдержкой при температуре синтеза. Форма и размеры агломератов полученных прекурсоров совпадают, размеры первичных частиц – тоже (рис. S1а, S1с, S1д, S1ф). Отсутствие перемешивания в сольвотермальном синтезе, в отличие от метода соосаждения, не оказало видимого влияния на форму прекурсора PR-S2 (рис. 1д) по сравнению с PR-CH (рис. 1в). Микрофотографии полученных литированных оксидов показаны на рис. 2. Распределение

агломератов по размерам полученных образцов приведено в табл. 2.

Оксиды, полученные из гидроксидных прекурсоров (рис. 2в–2д) обоими методами, состоят из бесформенных крупных агломератов, размерные фракции которых примерно совпадают (рис. 3а). Кривые дифференциального распределения размеров этих агломератов бимодальны (для образца LR-S2 тримодальны) и соответствуют агломератам с размерами 20 и 60 мкм (для LR-S2 дополнительная мелкая фракция с размером агломератов ~ 1.5 мкм).

Литированный оксид, синтезированный из карбонатного прекурсора, сохраняет форму сферических агломератов (рис. 2а) с узким распределением частиц (размеры агломератов ~ 20 мкм). Дополнительно присутствует очень небольшая фракция мелких агломератов размером ~ 2.5 мкм (рис. 3б). Образец LR-S3 на основе оксалатного

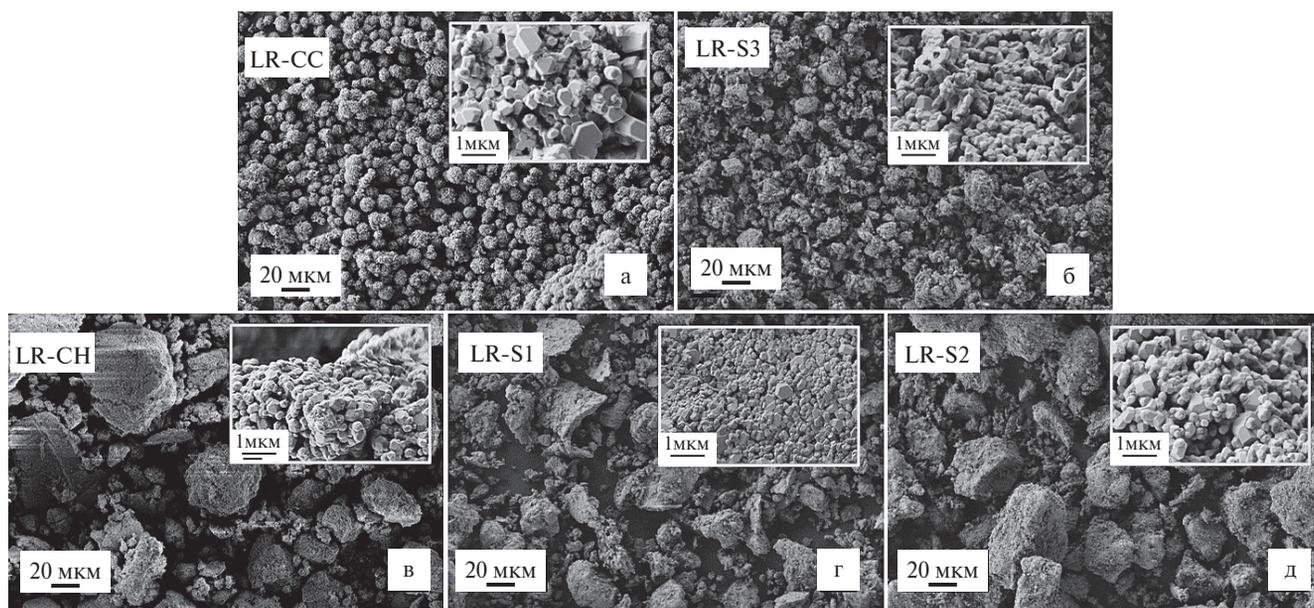


Рис. 2. Микрофотографии литированных оксидов LR-CC (а), LR-S3 (б), LR-CH (в), LR-S1 (г) и LR-S2 (д).

Таблица 2. Размерные характеристики агломератов и первичных частиц

Образец	Размер агломератов, мкм			Размер первичных частиц, нм
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	
LR-S1	5.83	30.62	84.41	120–600
LR-S2	1.33	36.82	76.97	150–1000
LR-S3	0.92	5.83	16.06	150–500
LR-CC	8	15.4	25.1	200–1000
LR-CH	7.4	34.5	80.1	200–500

Примечание. D_{10} – 10% частиц имеют диаметр меньше D_{10} ; D_{50} – 50% частиц имеют диаметр меньше D_{50} ; D_{90} – 90% частиц имеют диаметр меньше D_{90} .

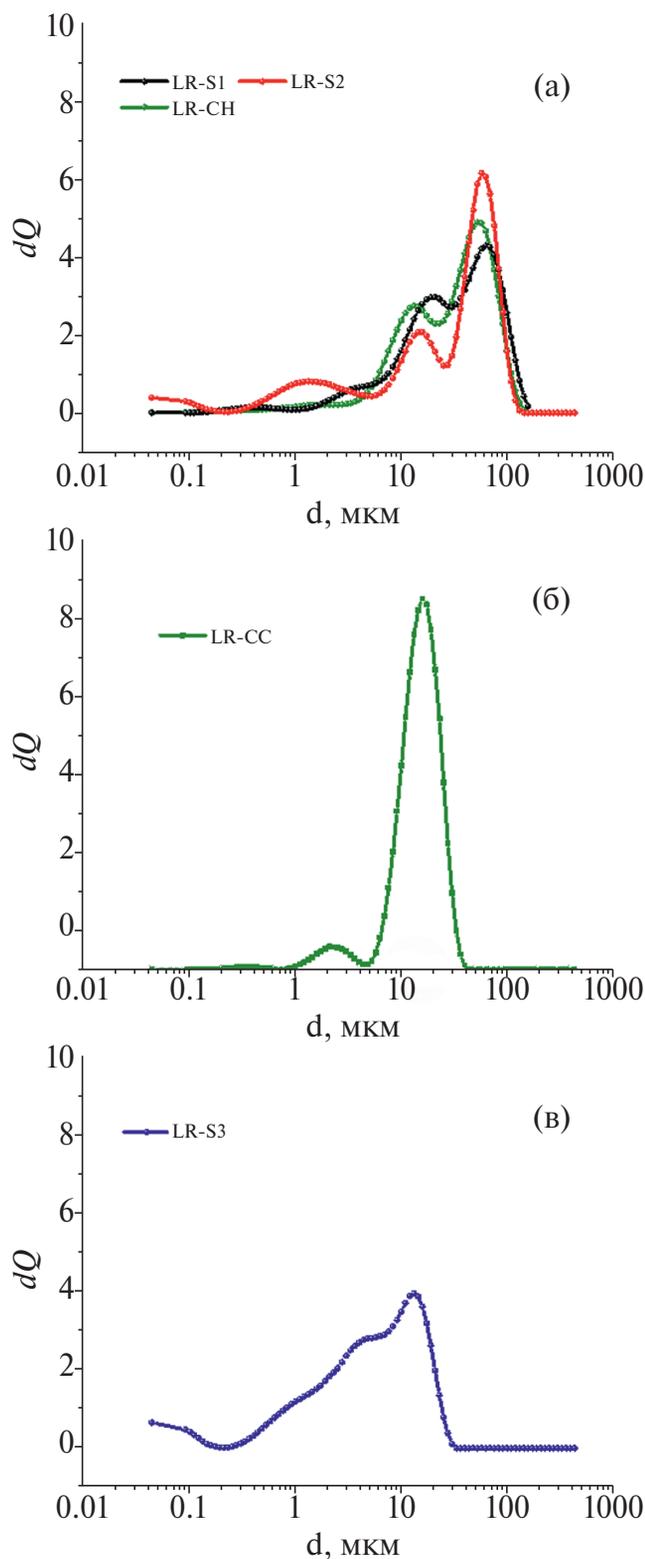


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения агломератов по размеру для образцов на основе гидроксидных прекурсоров LR-CC, LR-S1, LR-S2 (а), карбонатного прекурсора LR-CC (б) и оксалатного прекурсора LR-S3 (в).

прекурсора формируется в некрупные агломераты с очень широкой кривой распределения без ярко выраженных пиков, отвечающих преимущественным размерам агломератов (рис. 3в). Размеры первичных частиц этого образца сравнимы с таковыми для образцов LR-CH, LR-CC и LR-S2 (рис. S1d, S1f, S2c).

Заложенные концентрации всех элементов подтверждены результатами элементного анализа (табл. 3).

На дифрактограммах всех образцов (рис. 4а) присутствуют низкоинтенсивные пики сверхрешетки в интервале 2θ 20° – 25° (рис. 4б), указывающие на то, что эта фаза может быть проиндексирована на основе моноклинной пр. гр. $C2/m$, схожей с катионно-упорядоченной моноклинной фазой Li_2MnO_3 [28]. Фазовый состав материалов в этом случае рассматривается как твердый раствор на основе усредненной неупорядоченной моноклинной фазы $\text{Li}_{1+x}(\text{NiCoMn})_{(1-x)/3}\text{O}_2$, где x в нашем случае равен 0.2. Для лучшего понимания и удобства составы часто записывают в виде двух фаз — $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$.

Параметры решетки полученных образцов представлены в табл. 4. Параметры a , b и V представленных образцов возрастают в ряду LR-CC–LR-S3–LR-S1–LRS2–LR-CH. Материалы, полученные в результате сольвотермального синтеза, имеют приблизительно одинаковые параметры решетки независимо от условий синтеза, а для материалов, полученных методом соосаждения, значения параметров решетки зависят от pH осаждения и природы осадителя.

Обогащенные по литию материалы для получения высоких значений удельной емкости

Таблица 3. Соотношение элементов в полученных материалах по данным ИСП-АЭС*. Заложенное соотношение: $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$

Образец	Формула по соотношению согласно данным ИСП-АЭС
LR-CC	$\text{Li}_{1.26}\text{Ni}_{0.132}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.134}\text{O}_2$
LR-CH	$\text{Li}_{1.23}\text{Ni}_{0.132}\text{Mn}_{0.535}\text{Co}_{0.134}\text{O}_2$
LR-S1	$\text{Li}_{1.24}\text{Ni}_{0.130}\text{Mn}_{0.538}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$
LR-S2	$\text{Li}_{1.22}\text{Ni}_{0.130}\text{Mn}_{0.538}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$
LR-S3	$\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.132}\text{Mn}_{0.532}\text{Co}_{0.135}\text{O}_2$

* Средний результат из трех параллельных определений. Относительное стандартное отклонение 2–3%.

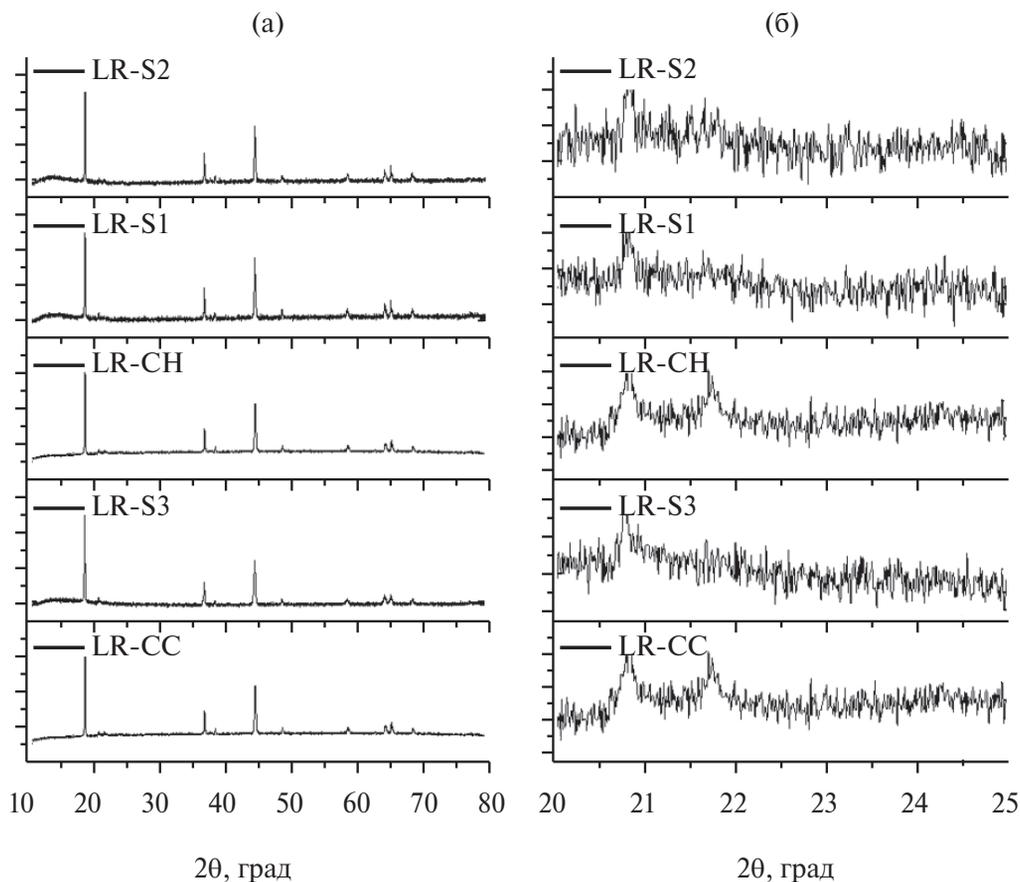


Рис. 4. Дифрактограммы литированных образцов (а), увеличенная область 20° – 25° 2θ (б).

Таблица 4. Параметры моноклинной ячейки и размеры кристаллитов в образцах

Параметр	LR-S1	LR-S2	LR-S3	LR-CC	LR-CH
	размер ОКР, нм				
	121(13)	>200	>200	60(3)	70(2)
c_0	0.00026(2)	0.00030(2)	0.00089(4)	0.00039(2)	0.00037(3)
a , Å	4.93632(18)	4.93759(14)	4.9347(3)	4.9317(4)	4.93909(6)
b , Å	8.5502(3)	8.5524(2)	8.5474(6)	8.5422(8)	8.55501(11)
c , Å	5.0208(2)	5.01978(17)	5.0194(4)	5.0216(4)	5.02970(11)
β , град	109.036(2)	109.0468(19)	109.049(12)	109.283(2)	109.259(3)
V , Å ³	200.324(17)	200.372(13)	200.12(4)	199.68(4)	200.632(8)

требуют предварительной электрохимической активации, которую проводили при постепенном увеличении напряжения. Схема активации (формировки) описана в методической части. Причины, по которым выбран такой режим активации, и подробное описание происходящих при этом процессов на примере материала такого же состава ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$) приведены в работах [29, 30].

Гальваностатическое циклирование (рис. 5) полученных материалов в качестве катодов проводили при токах заряда/разряда 0.1 (значение удельного тока 0.16–0.26 мА) и 0.4С (значение удельного тока 0.68–0.91 мА/г). Результаты циклирования представлены в табл. 5 и на рис. 5.

В ходе гальваностатического циклирования при 0.1С (рис. 5а) все образцы показали высокие значения удельной разрядной емко-

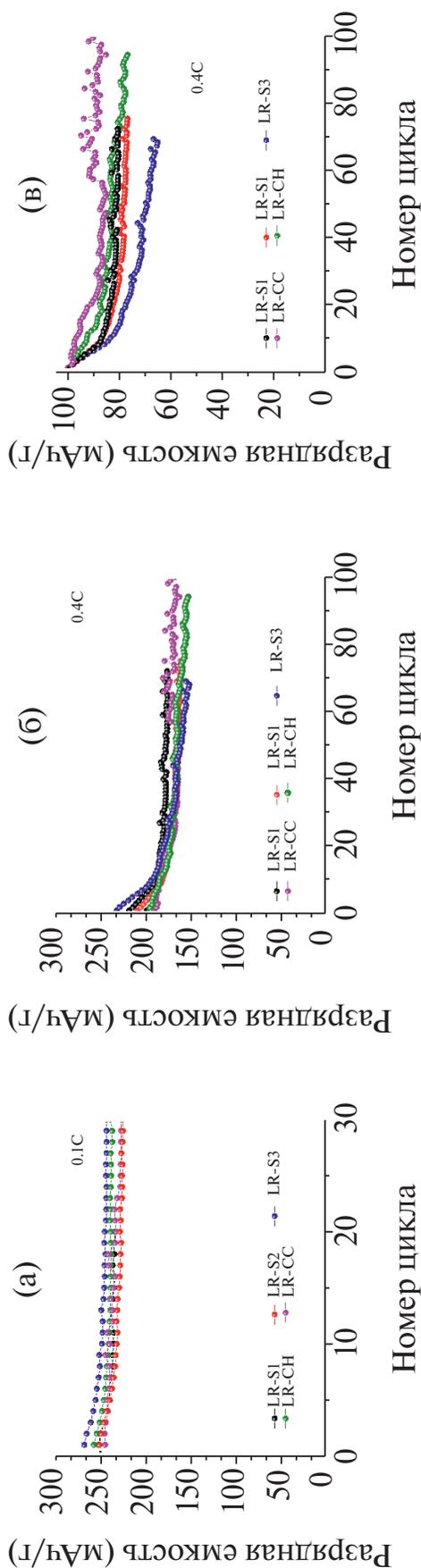


Рис. 5. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для синтезированных образцов при 0.1C (а) и 0.4C (б).

Таблица 5. Значения удельной разрядной емкости и остаточная емкость в процентах после циклирования

Образец	$Q_{\text{раз}}^*$, 1 цикл/0.1C	$Q_{\text{раз}}^*$, 50 цикл/0.1C	$Q_{\text{ост}}^*$, % 0.1C	$Q_{\text{раз}}^*$, 1 цикл/0.4C	$Q_{\text{раз}}^*$, 65 цикл/0.4C	$Q_{\text{ост}}^*$, % 0.4C
LR-CC	246.6	222.4	90.2	190.1	169.9	89.4
LR-CH	257.1	241.6	94.0	198.3	162.9	82.1
LR-S1	251.5	233.2*	92.7	217.7	175.3	80.5
LR-S2	250.9	223.4	89.0	208.9	162.1	77.6
LR-S3	267.7	243.4	90.9	231.7	153.2	66.1

* Значение удельной разрядной емкости после 20 циклов.

сти. Начальная разрядная емкость образцов, как и емкость после 50 циклов, находится в узком интервале значений; остаточная емкость в процентах после циклирования лежит в интервале 89.0–94.0%. При увеличении тока заряда/разряда до 0.4С (рис. 5б) удельная разрядная емкость снижается, а ее значения сильно отличаются для разных образцов; остаточная емкость после 65 циклов варьируется в интервале от 66.1 до 89.4% (рис. 5в). Основное отличие образцов – их различная морфология и размеры, что может повлиять на пути диффузии ионов лития; на это указывает большее различие электрохимических параметров при более высокой скорости циклирования. Это подтверждают и данные для образца LR-S3, синтезированного из оксалатного прекурсора, который обладает наименьшими размерами агломератов (табл. 2). Для указанного образца характерны максимальные значения емкости при циклировании и сравнимое с образцом LR-CH значение в режиме 0.1С, тогда как при 0.4С этот образец демонстрирует наиболее сильное падение емкости (рис. 5 в). На наш взгляд, это связано с размерами агломератов. Образцы, состоящие из более мелких агломератов, в силу укорочения диффузионного пути обладают более высокими значениями емкости, но в то же время быстрее деградируют из-за увеличения площади соприкосновения материала с электролитом (протекание побочных реакций) и более быстрого разрушения агломератов вследствие происходящих структурных перестроек. Все материалы, синтезированные из гидроксидных прекурсоров (LR-CH, LR-S1, LR-S2), показали приблизительно одинаковое сохранение емкости во времени. Образец, чья остаточная емкость относительно первого цикла осталась в прежних пределах – LR-CC, что говорит о более стабильной кристаллической структуре этого образца, полученного из карбонатного прекурсора и обладающего сферической формой агломератов.

Зарядно-разрядные кривые выбранных циклов при режиме циклирования 0.4С (2, 3, 8 циклы – формировочные; 10, 25, 75 циклы приведены на рис. 6 и отражают эволюцию структуры в процессе циклирования (для режима циклирования при 0.1С, рис. 53). Медленнее формируется образец LR-CC, синтезированный из карбонатного прекурсора, но к 10 циклу фор-

мы зарядно-разрядных кривых для всех образцов уже схожи (исключая значения емкости). При длительном циклировании идет не только уменьшение емкости, но и падение напряжения, это наиболее выражено для образца LR-S3. Еще более отчетливо это видно на графиках падения среднего напряжения (рис. 7а). Изменение среднего напряжения в большей степени, чем изменение емкости, отвечает за изменение мощности (рис. 7б), наибольшее падение удельной энергии также характерно для LR-S3.

Кривые первой производной емкости по напряжению от напряжения (dQ/dV) приведены на рис. 8 для образцов LR-CH, LR-CC, LR-S3 и LR-S1 (2 и 67 циклы) и более очевидно демонстрируют изменения, происходящие со структурой материала при циклировании. На 2 цикле кривые образцов схожи (рис. 8а). Эти образцы уже прошли этап формировки, в процессе которой произошла структурная перестройка, когда из фазы Li_2MnO_3 при напряжении >4.5 В в процессе извлечения лития одновременно происходит окисление кислорода (с его возможным выделением) и перегруппировка переходных металлов [31, 32].

На анодной кривой (пики для образцов LR-CC, LR-CH и LR-S1) в области напряжений 3.53–3.66 В фиксируется процесс окисления никеля и кобальта, окисление марганца происходит в области 3.81–3.86 В [33, 34]. Для образца LR-S3 пики окисления металлов сдвинуты (3.71 и 3.90 В соответственно), причем пик окисления марганца более интенсивный по сравнению с таковым для никеля и кобальта, что свидетельствует о большем вкладе марганца. Это возможно в случае шпинелеподобной структуры катода [33, 35].

Катодная кривая отвечает восстановлению никеля и кобальта при напряжении 3.6–3.85 В и восстановлению Mn^{4+} до Mn^{3+} при напряжении ~ 3.3 В. Площадь под пиком восстановления марганца также максимальна для образца LR-S3, что подтверждает большее, чем в других образцах, присутствие шпинельной фазы. В ходе циклирования количество шпинельной фазы возрастает во всех образцах (рис. 8в), но в образце LR-S3 доля шпинельной фазы растет быстрее, что подтверждается и более сильным падением среднего напряжения (шпинель циклируется при более низком напряжении).

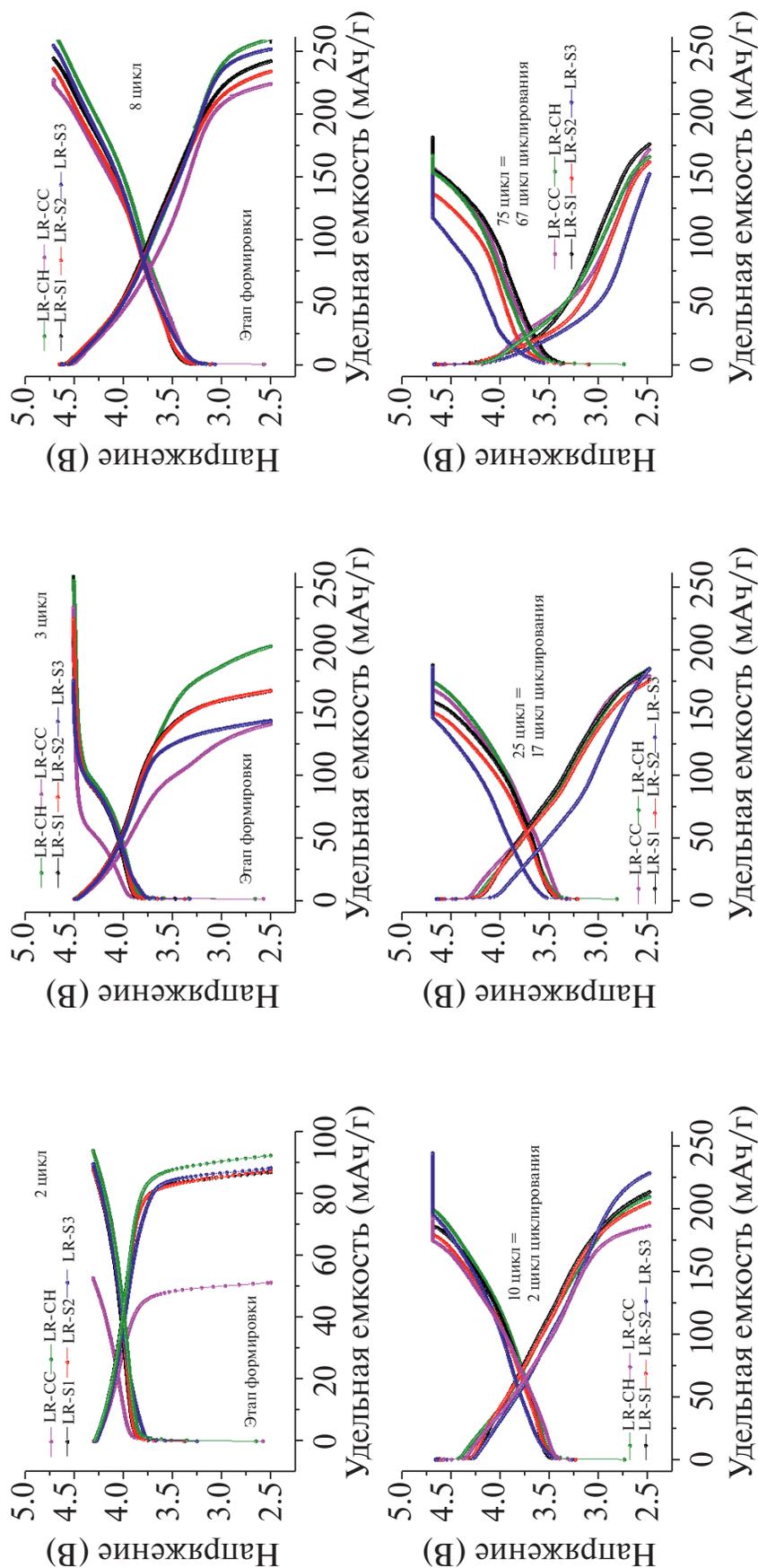


Рис. 6. Зарядно-разрядные кривые синтезированных образцов при 0.4С.

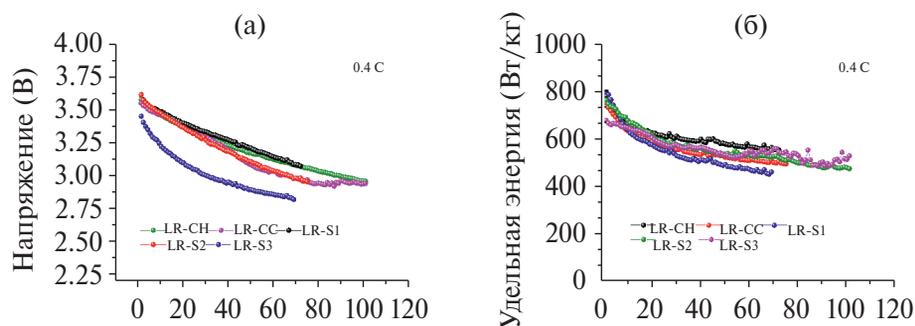


Рис. 7. Зависимости напряжения от номера цикла (а) и значения удельной энергии (б) для синтезированных образцов.

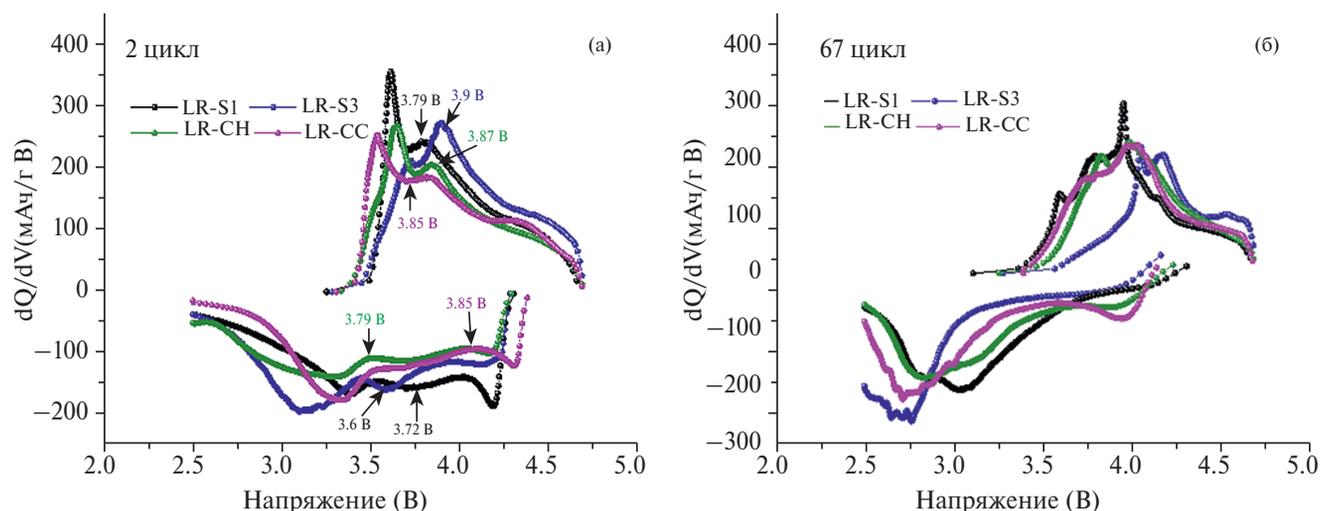


Рис. 8. Кривые первой производной емкости по напряжению от напряжения (dQ/dV) для 2 цикла (а) и 67 цикла (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом соосаждения и сольвотермальным методом при варьировании параметров синтеза получены обогащенные по литию катодные материалы состава $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$. Условия синтеза прекурсора влияют на морфологию и свойства готового литированного оксида. Образцы, полученные из гидроксидных прекурсоров (LR-S1, LR-S2, LR-CH), демонстрируют сходную морфологию и характеризуются схожим поведением с высокими электрохимическими показателями. Обладая хорошими начальными значениями удельной разрядной емкости, материал на основе оксалатного прекурсора быстро деградирует (падение емкости и самое интенсивное снижение среднего напряжения). По нашему мнению, полученные результаты связаны в первую очередь с морфологией и размерными параметрами образцов. Образец LR-CC стабильно циклируется, показывая высокие значения удельной емкости, но по сравнению с образцом LR-S1 характеризуется

ся большим падением напряжения. Материалы, синтезированные разными методами, но схожие морфологически (размер агломерата, распределение размеров агломератов, размер первичных частиц), обладают сравнимыми электрохимическими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Исследование полученных материалов методом порошковой рентгеновской дифракции выполнено в рамках государственного задания (№ 075-03-2023-642) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070067>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masias A., Marcicki J., Paxton W.A.* // ACS Energy Lett. 2021. V. 6. № 2. P. 621. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c02584>
2. *Choi D., Shamim N., Crawford A. et al.* // J. Power Sources. 2021. V. 511. P. 230419. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230419>
3. *Malhotra A., Battke B., Beuse M. et al.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 56. P. 705. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.085>
4. *Nitta N., Wu F., Lee J.T. et al.* // Mater. Today. 2015. V. 18. № 5. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
5. *Murdock B.E., Toghiani K.E., Tapia-Ruiz N.* // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 39. P. 2102028. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102028>
6. *Ji X., Xia Q., Xu Y. et al.* // J. Power Sources. 2021. V. 487. P. 229362. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229362>
7. *Shukla A.K., Ramasse Q.M., Ophus C. et al.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. № 1. P. 8711. <https://doi.org/10.1038/ncomms9711>
8. *Genevois C., Koga H., Croguennec L. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 1. P. 75. <https://doi.org/10.1021/jp509388j>
9. *Viji M., Budumuru A.K., Hebbar V. et al.* // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 5. P. 4533. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04061>
10. *Guo L., Tan X., Mao D. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 370. P. 137808. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137808>
11. *Bian X., Zhang R., Yang X.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 23. P. 17535. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02766>
12. *Song B., Liu Z., Lai M.O. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 37. P. 12875. <https://doi.org/10.1039/c2cp42068f>
13. *Hu E., Yu X., Lin R. et al.* // Nat. Energy. 2018. V. 3. № 8. P. 690. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0207-z>
14. *Zheng H., Han X., Guo W. et al.* // Mater. Today Energy. 2020. V. 18. P. 100518. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100518>
15. *Fell C.R., Qian D., Carroll K.J. et al.* // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 9. P. 1621. <https://doi.org/10.1021/cm4000119>
16. *Lei Y., Ni J., Hu Z. et al.* // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. № 41. P. 2002506. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002506>
17. *Медведева А.Е., Махонина Е.В., Печень Л.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2022. V. 67. № 7. P. 896.
18. *Печень Л.С., Махонина Е.В., Медведева А.Е. и др.* // Докл. АН. Сер. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 502. С. 66.
19. *Печень Л.С., Махонина Е.В., Медведева А.Е. и др.* // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 10. С. 1069.
20. *Fu F., Tang J., Yao Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 39. P. 25654. <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b09118>
21. *Li H., Wei X., Yang P. et al.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 261. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.119>
22. *Fu F., Huang Y., Wu P. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 673. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.191>
23. *Li H., Ren Y., Yang P. et al.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 297. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.195>
24. *Luo W.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 636. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.163>
25. *Chen L., Su Y., Chen S. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 39. P. 6756. <https://doi.org/10.1002/adma.201402541>
26. *Yu R., Zhang X., Liu T. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 10. P. 8970. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01773>
27. *Kurilenko K.A., Shlyakhtin O.A., Brylev O.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 152. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.045>
28. *Ramesha R.N., Dasari Bosubabu, Karthick Babu M.G. et al.* // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 11. P. 10872. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01897>
29. *Pechen L., Makhonina E., Medvedeva A. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 22. P. 4054. <https://doi.org/10.3390/nano12224054>
30. *Pechen L.S., Makhonina E.V., Medvedeva A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 777. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050144>
31. *Kleiner K., Strehle B., Baker A.R. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 11. P. 3656. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00163>
32. *Strehle B., Kleiner K., Jung R. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 2. P. A400. <https://doi.org/10.1149/2.1001702jes>
33. *Phillips P.J., Bareño J., Li Y. et al.* // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. № 23. P. 1501252. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501252>

34. Shen S., Hong Y., Zhu F. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 15. P. 12666. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00919>
35. Thackeray M.M., Kang S.-H., Johnson C.S. et al. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 30. P. 3112. <https://doi.org/10.1039/b702425h>

INFLUENCE OF SYNTHESIS METHOD ON MORPHOLOGY AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF LI-RICH LAYERED OXIDES

A. A. Medvedeva^{a,*}, E. V. Makhonina^a, M. M. Klimenko^a, Y. A. Politov^a,
A. M. Rumyantsev^b, Y. M. Koshtyal^b, A. S. Goloveshkin^c, A. A. Kurlykin^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^bIoffe Institute Russian Academy of Sciences, St Petersburg, 194021 Russia

^cNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

*e-mail: anna.ev.medvedeva@gmail.com

The influence of the precursor synthesis method on the functional properties of cathode material based on lithium-rich oxides was studied. Precursors were obtained by co-precipitation method (hydroxide and carbonate precursors) and solvothermal method (hydroxide and oxalate precursors). Within the selected synthesis methods, the parameters were changed by varying the precipitant and pH of precipitation during the synthesis by co-precipitation method and the reaction medium/precipitant combinations during the solvothermal synthesis method. The solid-phase reaction of the investigated precursors with lithium source and subsequent high-temperature annealing resulted in lithium-rich layered oxides of the composition $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$. The sample synthesized by solvothermal method exhibits high discharge capacity values of 233.2 mAh/g (0.1 C) and 175.3 mAh/g (0.5 C) with residual discharge capacity of 94 and 80.5%, respectively. The samples with comparable electrochemical performance are similar in morphology. These materials are agglomerated and characterized by a bimodal distribution with maxima in the 14–19 μm and 55–60 μm regions. An approach that takes into account the relationship between morphology and electrochemical properties will allow the preparation of higher performance electrode materials for lithium-ion battery.

Keywords: cathode materials, synthesis method, morphology

ПОЛИМЕРНЫЕ ИОДОВИСМУТАТЫ $\text{Cat}\{\text{[BiI}_4\text{]}\}$ С КАТИОНАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2024 г. И. А. Шенцева^a, А. Н. Усольцев^{a,*}, Н. А. Коробейников^{a,b},
И. В. Корольков^a, М. Н. Соколов^a, С. А. Адонин^{a,c}

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

^bНовосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

^cИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: usoltsev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Новые иодидные комплексы висмута(III) $(1,3,4\text{-MePy})\{\text{[BiI}_4\text{]}\}$ (**1**) и $(3\text{-Br-1-MePy})\{\text{[BiI}_4\text{]}\}$ (**2**) получены в результате взаимодействия иодидов соответствующих катионов с BiI_3 в органических растворителях. Строение соединений **1**, **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа. Изучена термическая стабильность обоих комплексов и экспериментально определены значения оптической ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: кристаллическая структура, висмут, галогенидные комплексы, комплексные соединения

DOI: 10.31857/S0044457X24070071, EDN: XNZMGA

ВВЕДЕНИЕ

Галогенидные комплексы (галогенометаллаты) составляют один из важных объектов координационной химии на протяжении многих десятилетий. Для элементов главных групп (свинец, сурьма, висмут) это связано в том числе с необычайным разнообразием структурных типов комплексных анионов, интересным с точки зрения фундаментальной структурной химии [1–10]. С другой стороны, внимание к этой области, особенно к иодидным комплексам, в значительной степени обусловлено активным изучением так называемых перовскитных солнечных элементов. Большая часть работ в этой области посвящена устройствам на основе галогеноплюмбатов(II), в частности иодида свинца-метиламмония (MAPbI_3) [11–17]. Эффективность экспериментальных фотовольтаических устройств менее чем за десятилетие достигла 25% [18], что сравнимо с промышленно производимыми солнечными элементами на основе кремния. Серьезной проблемой для развития данного направления остается токсичность

свинца и низкая долговременная стабильность устройств. В связи с этим в последнее время все чаще появляются исследования, направленные на использование иодометаллатов Sn [19, 20], Te [21], Bi, Sb и иных элементов [22], при этом изучение соединений не ограничивается трехмерными структурами.

Как было показано ранее [23], ключевым фактором, влияющим на состав и строение галогенидных комплексов, является природа катиона, соль которого используется в качестве прекурсора. В силу этого особый интерес представляет изучение серий соединений на основе структурно родственных и легко поддающихся модифицированию органических катионов. Наиболее часто в этом контексте рассматриваются алифатические и ароматические амины, в частности производные пиридина и других азотистых гетероциклов.

В настоящей работе получено два новых комплекса с алкилированными производными пиридина – $(1,3,4\text{-MePy})\{\text{[BiI}_4\text{]}\}$ (**1**) и $(3\text{-Br-1-MePy})\{\text{[BiI}_4\text{]}\}$ (**2**). Методом рентгеноструктурного

анализа (РСА) изучено их строение и особенности нековалентных взаимодействий между атомами галогенов. Проведена оценка термической стабильности и оптических свойств синтезированных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1** и **2** проводили на воздухе. Иодиды 1,3,4-триметилпиридиния и 3-бром-1-метилпиридиния получали взаимодействием 3,4-диметилпиридина (98%, SigmaAldrich) и 3-бромпиридина (99%, SigmaAldrich) с иодистым метилом (ч., Chemical Line) в ацетонитриле (ч. д. а., АО Вектон) при нагревании до 70°C в течение 24 ч. Все остальные реактивы – BiI₃ (ч., АО Вектон), ацетон (о. с. ч., База № 1 химреактивов), этиловый спирт (95%, Кемеровская фармацевтическая фабрика) – были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

Синтез 1. Навески 30 мг BiI₃ (0.05 ммоль) и 12 мг (0.05 ммоль) 1,3,4-метилпиридиния иодистого растворяли в 3 мл смеси растворителей ацетонитрил : ацетон (1 : 1) при нагревании до 70°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. После частичного упаривания были получены оранжевые кристаллы. Выход составил 68%. В расчете на C₈H₁₂NBiI₄ вычислено, %: С 11.5; Н 1.4; N 1.4. Найдено, %: С 11.7; Н 1.5; N 1.3.

Синтез 2. Навески 30 мг BiI₃ (0.05 ммоль) и 15 мг (0.05 ммоль) 3-бром-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 8 мл смеси растворителей ацетонитрил : ацетон (1 : 1) при нагревании до 70°C в течение 1 ч. После растворения в смесь добавляли 5 мл этилового спирта. Далее медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. Получен красный кристаллический осадок. Выход 62%. В расчете на C₆H₇NBrBiI₄ вычислено, %: С 8.1; Н 0.8; N 1.6. Найдено, %: С 8.3; Н 0.8; N 1.7.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Дифракционные данные для монокристалла **1** получены на дифрактометре Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 при 150 К (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения и определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием программы CrysAlisPro. Дифракционные данные для моно-

кристалла **2** получены на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К ($\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - и ϕ -сканирование, шаг 0.5°, трехкружный гониометр с фиксированным χ , КМОП-детектор PHOTON III, микрофокусный источник Mo-I μ S 3.0, фокусировка с помощью зеркал Монтеля). Поглощение учтено полуэмпирически методом Multiscan в программе SADABS. Структуры соединений **1** и **2** расшифрованы с помощью программы SHELXT [24] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017/1 [25] в программе Olex2 [26]. Кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1. Cif-файлы хранятся в Кембриджском банке структурных данных (коды CCDC 2328167, 2328168; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Рентгенофазовый анализ (РФА). Данные порошкового рентгенофазового анализа были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон углов 2θ 4°–50°, шаг 2θ 0.03°, время накопления 0.5 с/шаг). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллический образец истирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой. Все пики на дифрактограммах соединений **1** и **2** были проиндексированы по данным РСА, образцы однофазные.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на приборе TG 209 F1 Iris (Германия). Измерения проводили в потоке гелия в интервале температур 25–450°C при токе газа 60 мл/мин, скорости нагрева 10 град/мин в открытых алюминиевых тиглях.

Оптические свойства. Измерения спектров для порошков **1** и **2** проводили с использованием системы, состоящей из спектрометра Колибри-2 (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния QR-400-7 (Ocean Optics, США), дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды).

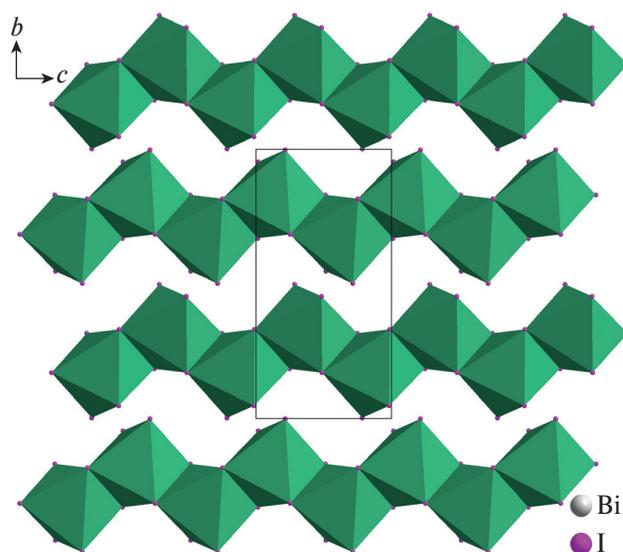
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения **1** и **2**, полученные в смеси ацетона и ацетонитрила, кристаллизуются в моноклинной и триклинной сингонии соответственно.

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента для монокристаллов соединений **1** и **2**

Параметр	Соединение	
	1	2
Брутто-формула	C ₈ H ₁₂ NBiI ₄	C ₆ H ₇ NBiBrI ₄
<i>M</i>	838.77	889.62
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14.5264(7)	7.8351(2)
<i>b</i> , Å	14.7770(5)	9.5393(2)
<i>c</i> , Å	7.6569(2)	11.0346(2)
α , β , γ , град	90, 102.413(4), 90	73.507 (1), 85.366(1), 83.912(1)
<i>V</i> , Å ³	1605.17 (11)	785.24(3)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.471	3.763
μ , мм ⁻¹	18.65	21.60
<i>F</i> (000)	1448	760
Размер кристалла	0.17 × 0.06 × 0.06	0.1 × 0.07 × 0.03
Излучение	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Область сбора данных по θ , град	1.990–29.028	1.927–36.324
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –10 ≤ <i>l</i> ≤ 7	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Измерено отражений, независимых отражений, отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	7796, 3542, 3036	13073, 7444, 6428
Число ограничений/уточняемых параметров	0/130	1/119
GOOF по <i>F</i> ²	1.031	1.050
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0289, <i>wR</i> ₂ = 0.0490	<i>R</i> ₁ = 0.0304, <i>wR</i> ₂ = 0.0573
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0385, <i>wR</i> ₂ = 0.0526	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.0609
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	0.95/–1.33	1.90, –2.66

Асимметричная часть ячейки обоих соединений содержит один катион и один фрагмент {BiI₄}. Анион представляет собой зигзагообразные цепи, сформированные октаэдрами {BiI₆}, связанными между собой через два μ_2 -йодидных лиганда. В структуре **1** эти цепи расположены вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 1). Данный структурный тип известен в химии иодовисмутатов(III) [27–29], хотя встречается сравнительно редко. В **1** и **2** расстояния Bi–I_{терм} составляют 2.9189(5)–2.9318(6) и 2.9071(3)–2.9130(4) Å, Bi–I _{μ_2} – 3.0366(4)–3.2569(5) и 3.0595(3)–3.2840(4) Å соответственно. Анализ структуры **1** не позволяет предположить наличие нековалентных взаимодействий между атомами галогенов – минимальное расстояние I⋯I составляет 3.9804(7) Å, что несколько больше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (3.96 Å) [30]. В то же время структура **2** отличается большим разнообразием подобных контактов. Так, взаимодействия Br⋯I


Рис. 1. Кристаллическая упаковка соединения **1** вдоль кристаллографической оси *a*.

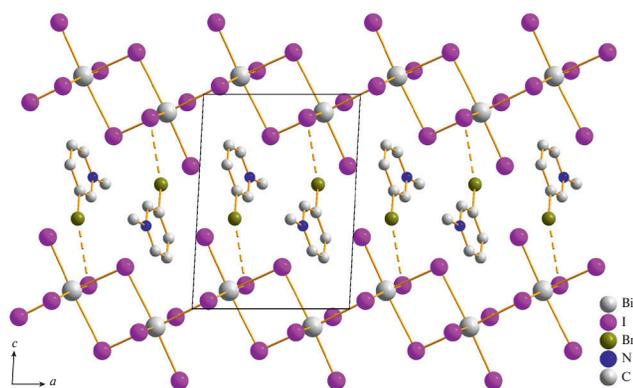


Рис. 2. Контакты $\text{Bi}\cdots\text{I}$ (пунктир) в кристаллической структуре **2**. Атомы водорода не показаны.

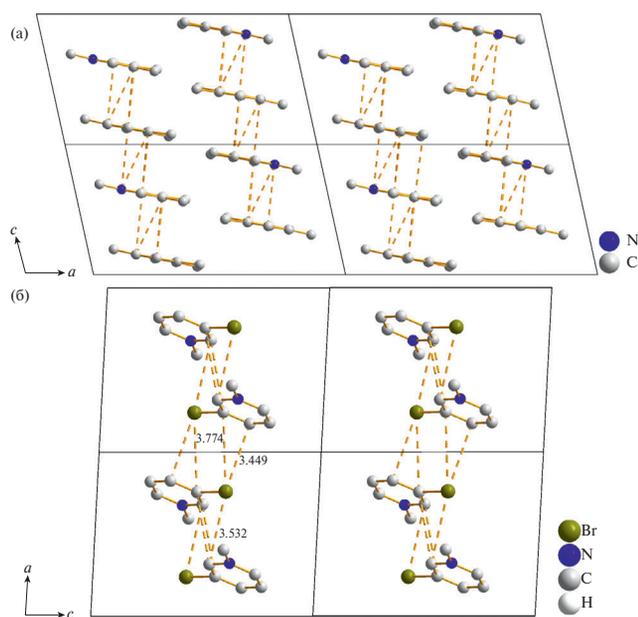


Рис. 3. Стэкинг-взаимодействия в структурах соединений **1** и **2**. Для взаимодействий $\text{C}\cdots\text{Br}$ подписаны расстояния.

(3.7440(8) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3.81 Å) связывают катион с одним из терминальных иодидных лигандов (рис. 2). Одновременно с этим наблюдаются и контакты $\text{I}\cdots\text{I}$ (3.7714(4) Å) между соседними полимерными цепочками $\{[\text{BiI}_4]^{n-}\}$. Отдельно стоит отметить наличие стекинг-взаимодействий между катионами в структурах полученных соединений, благодаря которым формируются параллельные цепи вдоль осей c (**1**) и a (**2**) (рис. 3). Расстояния $\text{C}\cdots\text{C}$ составляют 3.5573(78)–3.6799(80) Å для **1**. Кроме взаимодействий $\text{C}\cdots\text{C}$ (3.7602(52) Å) в соединении **2** есть более короткие контакты с участием атомов брома (расстояния $\text{Br}\cdots\text{C}$ 3.4490(40), 3.5322(32) и 3.7738(39) Å). Ввиду особенностей геометрии их не следует считать галогенной связью, молекулы 3-бром-1-метилпиридиния расположены параллельно, что исключает взаимодействие π -системы с σ -дыркой атома Br (область с обедненной электронной плотностью на продолжении ковалентной связи $\text{C}-\text{Br}$ – донора галогенной связи [31]).

Согласно данным РФА, **1** и **2** выделены в чистом виде (рис. 4), что позволило дополнительно охарактеризовать их посредством нескольких физико-химических методов. Первичная оценка возможности применения соединений в качестве фотовольтаических материалов сделана на основе двух ключевых параметров: термической стабильности и оценки ширины запрещенной зоны [22]. Термическая стабильность была изучена методом ТГА (рис. 5). Согласно полученным данным, разложение начинается при 260 и 225°C для **1** и **2** соответственно и протекает в одну стадию без ярко выраженных ступеней. Несмотря на наличие нековалентных взаимо-

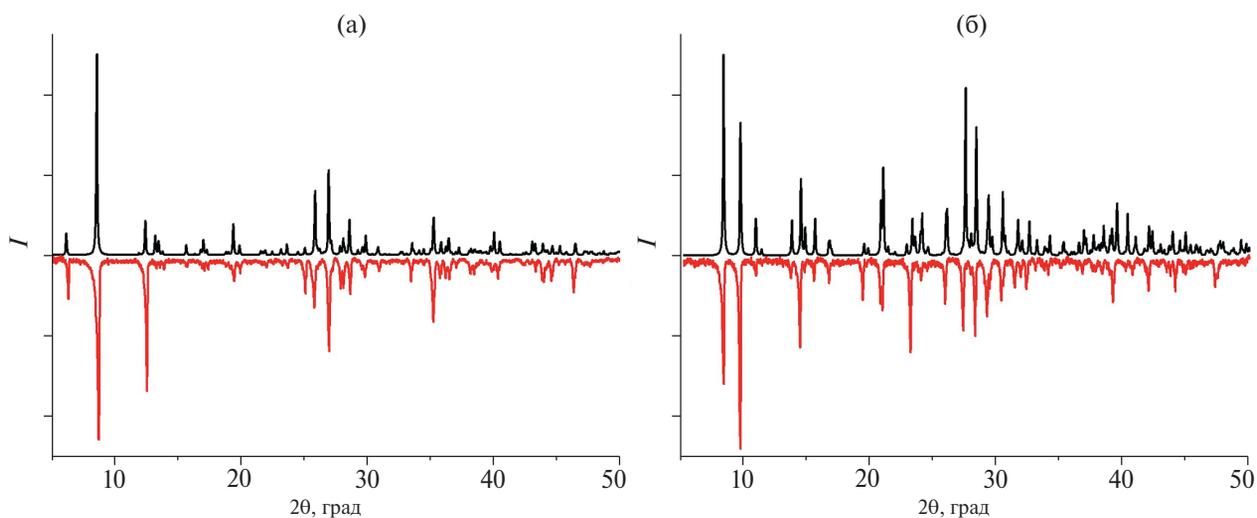


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы соединений **1** (а) и **2** (б): черная – расчетная, красная – экспериментальная.

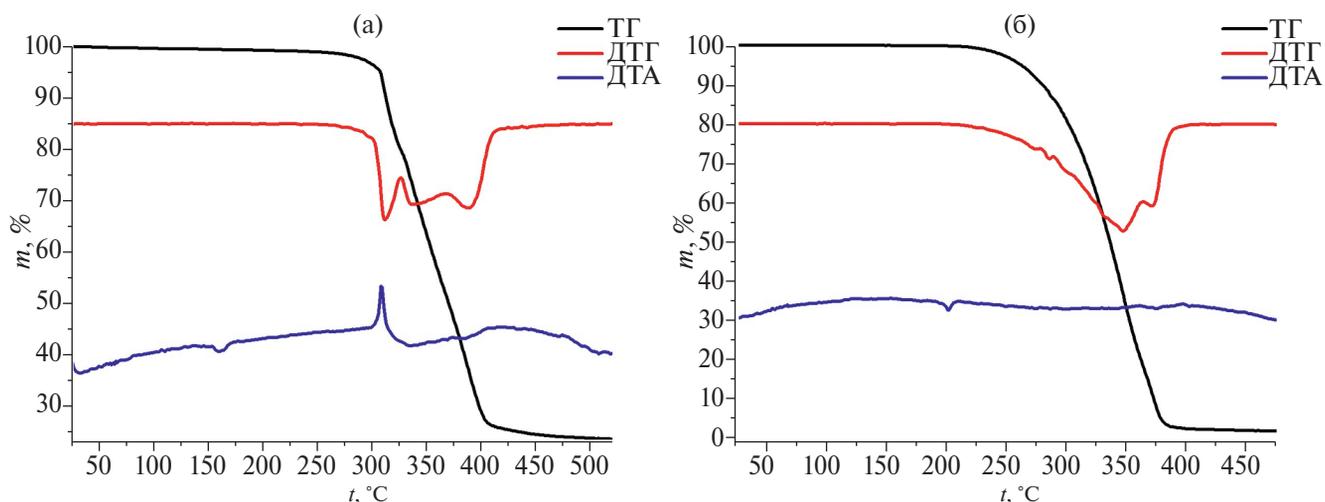


Рис. 5. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для соединений 1 (а) и 2 (б).

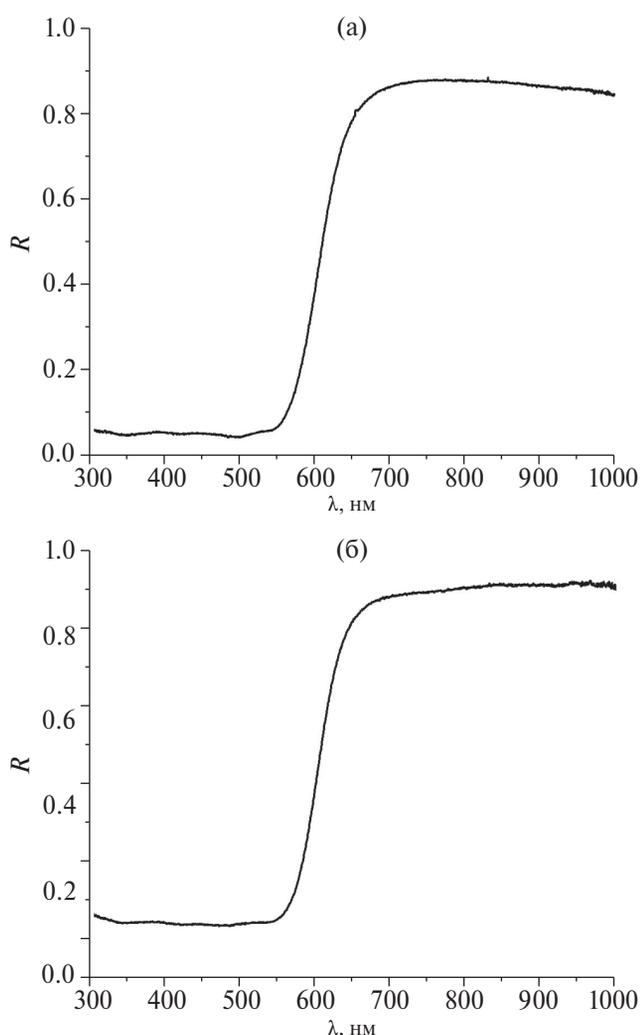


Рис. 6. Спектры диффузного отражения соединений 1 (а) и 2 (б).

действий, причины столь заметного различия в стабильности соединений остаются неясными.

Спектры диффузного отражения 1 и 2 показаны на рис. 6. Край поглощения в обоих спектрах находится около 600 нм. Значение ширины запрещенной зоны было рассчитано с использованием функции Кубелки–Мунка [32]. Полученные значения равны ~2 эВ, что согласуется с данными для иодовисмутатов, полученных ранее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и исследованы иодовисмутаты полимерного строения с катионами 1,3,4-триметилпиридиния и 3-бром-1-метилпиридиния. Полученные соединения демонстрируют достаточно высокую термическую стабильность. Как показывают опубликованные ранее результаты испытаний для структурно схожих соединений [33, 34], иодовисмутаты подобных типов могут рассматриваться как компоненты фотодетекторов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность П.Е. Плюснину и В.Р. Шаяпову (ИНХ СО РАН) за помощь в проведении экспериментов по изучению термической стабильности и измерению оптических спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10054) и Министерства науки и высшего образования РФ (структурная характеристика образцов, № 121031700313-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lindsjö M., Fischer A., Kloo L.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. № 8. P. 1497.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200400559>
2. *Wu L.M., Wu X.T., Chen L.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 23–24. P. 2787.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.08.003>
3. *Möbs J., Gerhard M., Heine J.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 41. P. 14397.
<https://doi.org/10.1039/d0dt03427d>
4. *Heine J.* // *Dalton Trans.* 2015. P. 10069.
<https://doi.org/10.1039/c5dt00813a>
5. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 7. P. 4077.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
6. *Yelovik N.A., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 7. P. 1196.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1872-y>
7. *Hrizi C., Trigui A., Abid Y. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. № 12. P. 3336.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2011.10.004>
8. *Hrizi C., Chaari N., Abid Y. et al.* // *Polyhedron.* 2012. V. 46. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2012.07.062>
9. *Ahern J.C., Nicholas A.D., Kelly A.W. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 478. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.03.040>
10. *Usoltsev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V.R. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1979.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601647>
11. *Petrov A.A., Marchenko E.I., Fateev S.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 3. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.006>
12. *Grishko A.Y., Zharenova E.A., Goodilina E.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.006>
13. *Petrov A.A., Fateev S.A., Grishko A.Y. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 1. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.003>
14. *Ustinova M.I., Mikheeva M.M., Shilov G.V. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 4. P. 5184.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c18061>
15. *Frolova L.A., Gutsev L.G., Ramachandran B.R. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131754>
16. *Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 38. P. 20739.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>
17. *Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 7. P. 997.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>
18. *Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J. et al.* // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2022. V. 30. № 7. P. 687.
<https://doi.org/10.1002/pip.3595>
19. *Liu H., Zhang Z., Zuo W. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2023. V. 13. № 3. P. 2202209.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202202209>
20. *Mastryukov M.V., Son A.G., Tekshina E.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1652.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622100540>
21. *Novikov A.V., Usoltsev A.N., Adonin S.A. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 42. P. 21988.
<https://doi.org/10.1039/D0TA06301K>
22. *Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1039/c6cc06475b>
23. *Mercier N., Louvain N., Bi W.* // *CrystEngComm.* 2009. V. 11. № 5. P. 720.
<https://doi.org/10.1039/b817891g>
24. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
25. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
26. *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>
27. *Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee A.M. et al.* // *Aust. J. Chem.* 1998. V. 51. № 4. P. 293.
<https://doi.org/10.1071/C97036>
28. *Bi W., Mercier N.* // *Chem. Commun.* 2008. № 44. P. 5743.
<https://doi.org/10.1039/b812588k>
29. *Tereshansy M.A., Goforth A.M., Gardinier J.R. et al.* // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. № 5. P. 410.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.010>
30. *Chernyshov I.Y., Ananyev I.V., Pidko E.A.* // *ChemPhysChem.* 2020. V. 21. № 5. P. 370.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201901083>
31. *Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 8. P. 1711.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
32. *Bhattacharyya D., Chaudhuri S., Pal A.* // *Vacuum.* 1992. V. 43. № 4. P. 313.
[https://doi.org/10.1016/0042-207X\(92\)90163-Q](https://doi.org/10.1016/0042-207X(92)90163-Q)
33. *Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. № 11. P. 5957.
<https://doi.org/10.1039/c8ta09204d>
34. *Chen X., Jia M., Xu W. et al.* // *Adv. Opt. Mater.* 2022. V. 2202153. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/adom.202202153>

POLYMERIC IODOBISMUTHATES Cat{[BiI₄]} WITH PYRIDINIUM-DERIVED CATIONS: STRUCTURE AND PROPERTIES

I. A. Shentseva^a, A. U. Usoltsev^{a, *}, N. A. Korobeynikov^{a, b},
I. V. Korolkov^a, M. N. Sokolov^a, S. A. Adonin^{a, c}

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090*

^c*Irkutsk Favorsky Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: usoltsev@niic.nsc.ru*

Two novel bismuth(III) iodide complexes – (1,3,4-MePy){[BiI₄]} (1) и (3-Br-1-MePy){[BiI₄]} (2) – were synthesized by the reaction of iodides of corresponding cations with BiI₃ in organic solvents. Crystal structure of the compounds was determined by X-ray diffraction; For both complexes, the thermal stability was studied, and the optical band gap values were experimentally estimated.

Keywords: crystal structure, bismuth, halide complexes, coordination complex

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ДВУХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ *бис*-ГЕПТАФТОРМЕТИЛОКТАНДИОНАТА МЕДИ

© 2024 г. П. А. Стабников^{а,*}, М. А. Беспятов^а, И. В. Корольков^а, А. С. Сухих^а,
П. Е. Плюснин^а, С. В. Трубин^а, А. В. Сартакова^{а,б}, С. В. Сысоев^а

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

^бНовосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: stabnik@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 15.04.2024 г.

Испарением растворителя из растворов выращены кристаллы *бис*-гептафтордиметиллоктандионата меди ($\text{Cu}(\text{fod})_2$). Из толуола получены кристаллы моноклинной сингонии (I), а из ацетонитрила – кристаллы моноклинной (I) и триклинной (II) сингонии. Кристаллографические данные: $P2_1/c$, $a = 13.1863(6)$, $b = 9.8118(4)$, $c = 10.6997(6)$ Å, $\beta = 113.633(2)^\circ$ для I; $\bar{1}$, $a = 10.7941(12)$, $b = 11.4759(14)$, $c = 12.5263(13)$ Å, $\alpha = 115.350(4)^\circ$, $\beta = 102.957(4)^\circ$, $\gamma = 100.999(4)^\circ$ для II. Упаковки I и II имеют одинаковые по строению молекулы. Кристаллические структуры I и II молекулярные и состоят из дискретных молекул $\text{Cu}(\text{fod})_2$. Для жидкого и кристаллического (фаза I) $\text{Cu}(\text{fod})_2$ методом потока получены температурные зависимости давления насыщенных паров в интервале температур 314–393 К, определена термическая устойчивость соединения, установлены термодинамические параметры сублимации и испарения.

Ключевые слова: фторсодержащие β -дикетонаты меди(II), кристаллическая структура, упаковка молекул, MOCVD-прекурсоры, давление паров

DOI: 10.31857/S0044457X24070088, **EDN:** XNQQWN

ВВЕДЕНИЕ

Основное практическое применение летучих комплексов металлов – использование этих соединений или их производных в процессах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для получения пленочных материалов с уникальными электро- и фотолуминесцентными характеристиками [1–12]. Определяющими свойствами для использования исходных соединений (прекурсоров) в указанном методе являются такие характеристики, как летучесть и термостабильность, которые, в свою очередь, зависят от концевых заместителей R^1 и R^2 в лиганде $[\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{CR}^2]^-$ [13, 14]. В ходе многочисленных структурных исследований β -дикетонатов меди(II) показано, что важная роль заместителей R^1 и R^2 заключается в экранировании атома металла от контактов с атомами соседних молекул [15–18]. Особый

интерес представляют соединения, в которых имеются разные по строению и составу заместители. Одним из таких комплексов является *бис*-гептафтордиметиллоктандионат меди ($\text{Cu}(\text{fod})_2$), имеющий следующие заместители: $R^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $R^2 = \text{C}_3\text{F}_7$. Для этого соединения различными методами установлена термическая стабильность от комнатной температуры до температуры плавления [19], получены данные об энтальпии и энтропии сублимации [20], энтальпии образования [20]. Поиск в Кембриджской базе структурных данных показал, что известна структура сольвата $\text{Cu}(\text{fod})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21], в то время как для безводного комплекса $\text{Cu}(\text{fod})_2$ такие данные отсутствуют.

В настоящей работе впервые исследована кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{fod})_2$, полученного при испарении растворителей из растворов этого соединения в токе сухого азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным веществом служил порошок *bis*(6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандионата меди ($\text{Cu}(\text{fod})_2$), полученный и очищенный фирмой Sigma-Aldrich (CAS № 80289-21-0, лот 09205DO). Чистота коммерческого образца составляет 99.99+%. Никаких дополнительных работ по очистке образца не проводили. Образец при комнатной температуре является кристаллическим порошком темного серо-синего цвета. Соединение хорошо растворимо во многих органических растворителях. Выращивание кристаллов проводили при испарении толуольных и ацетонитрильных растворов $\text{Cu}(\text{fod})_2$ в токе сухого азота. Полученные кристаллы имели форму крупных пластинок с выраженным дихроизмом (синий–зеленый). Кристаллы устойчивы на воздухе, это позволяет исследовать их различными методами. Но при длительном хранении они гидролизуются с поверхности.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон углов 2θ 4° – 50° , шаг 0.03° , накопление 1 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке и запрессовывали в углубление кварцевой кюветы. По данным РФА, в порошковом продукте, приобретенном в фирме Sigma-Aldrich, присутствует смесь моноклинной (I) и триклинной (II) модификаций $\text{Cu}(\text{fod})_2$, а также неизвестная примесь. Интенсивность максимального непроиндексированного пика не превышает 17% от самого интенсивного пика на дифрактограмме (рефлекс (010) фазы II). В продуктах, полученных из ацетонитрила, присутствует смесь моноклинной (I) и триклинной (II) модификаций. В продуктах, полученных из гептана, бензола, толуола и при сублимации в вакууме, основной фазой является триклинный $\text{Cu}(\text{fod})_2$ с незначительным количеством примеси. Интенсивность максимального непроиндексированного пика составляет не более 1% от самого интенсивного пика на дифрактограмме (рефлекс (010) фазы I). Дифрактограммы продуктов, полученных из различных растворителей, приведены в приложении.

Измерение давления насыщенных паров проводили методом потока (переноса) над твердым (фаза I) и жидким $\text{Cu}(\text{fod})_2$ в токе сухого инерт-

ного газа-носителя (He). Подробное описание оригинальной установки и методики эксперимента можно найти в работах [22–24]. Квазиравновесные условия подтверждены неизменностью зависимости давления от скорости потока (0.923–3.53 л/ч). Величины парциального давления насыщенных паров находили по формуле:

$$p = p_{\text{общ.}} \times n / (n + N_{\text{He}}),$$

где $p_{\text{общ.}}$ – атмосферное давление, N_{He} – расход гелия (моль), n – количество вещества комплекса (моль), перешедшего в газовую фазу или конденсированного в холодной зоне. Это количество определяли взвешиванием приемника (конденсация) или источника (парообразование) до и после эксперимента в предположении мономерного состава комплекса в газовой фазе ($M = 653.9$ г/моль). Погрешности составили: взвешивания ± 0.5 мг, температуры ± 0.5 К, расхода гелия $\pm 2\%$. Ошибка определения давления насыщенных паров не превышала 10%. Сравнение результатов с данными, полученными другим методом [20], позволяет определить состав газовой фазы [25].

Рентгеноструктурный анализ кристаллов $\text{Cu}(\text{fod})_2$ проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK_α -излучение, Incoatec IпS 3.0, трехкружный гониометр, SPAD-детектор Photon III C14). Температуру исследуемых кристаллов поддерживали равной 150(1) К на всем протяжении съемки при помощи потокового азотного криостата Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Стратегия съемки состояла из нескольких стандартных ω -сканов с шириной кадра 0.5° . Индексирование, расчет стратегии съемки, интегрирование дифракционных данных, введение поправки на поглощение и глобальное уточнение параметров элементарной ячейки были выполнены в пакете программ APEX3 v.2019.1-0 [26]. Полученные *hklF*-массивы обработаны в программе Olex2 v.1.5 [27] с использованием SHELXT v.2018/2 [28] для расшифровки и SHELXL v.2018/3 [29] для последующего уточнения структурной модели. Тепловые колебания атомов, кроме атомов водорода, уточнены анизотропно. Атомы водорода локализованы из разностной карты электронной плотности и уточнены в модели “наездника”. Полученные CIF-файлы депонированы в Кембриджском банке кристаллографических дан-

ных (№ 2254567 и 2254568) и могут быть скачаны по адресу: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Термогравиметрический анализ с синхронным получением ДТА-сигнала для выявления тепловых эффектов выполнен в интервале температур 300–530 К с помощью термовесов Netzsch TG 209 F1 со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере гелия со скоростью потока 30 мл/мин. Измерения проводили в открытом алюминиевом тигле, исходная масса образца составляла 8.600 мг.

Масс-спектры получали с использованием масс-спектрометра МИ-1201Б (Украина) с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Предельное разрешение масс-спектрометра MI-1201B в диапазоне массовых чисел 1200 m/z было не

менее 1000 на уровне 10% от высоты пика. Источником паров $\text{Cu}(\text{fod})_2$ служила эффузионная ячейка Кнудсена, изготовленная из нержавеющей стали, диаметр эффузионного отверстия 0.26 мм, длина канала 0.3 мм. Температура эффузионной ячейки при записи масс-спектра составляла 78°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описание кристаллической структуры

Кристаллы триклинной модификации (II) получены при испарении ацетонитрила из раствора комплекса в токе сухого азота. Параметры элементарной ячейки и детали уточнения структур $\text{Cu}(\text{fod})_2$ приведены в табл. 1. В эле-

Таблица 1. ПЭЯ и детали уточнения структур $\text{Cu}(\text{fod})_2$

Параметр	Соединение	
	I	II
Формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CuF}_{14}\text{O}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CuF}_{14}\text{O}_4$
M	653.90	653.90
T , К	150	150
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a , Å	13.1863(6)	10.7941(12)
b , Å	9.8118(4)	11.4759(14)
c , Å	10.6997(6)	12.5263(13)
α , град	90	115.350(4)
β , град	113.633(2)	102.957(4)
γ , град	90	100.999(4)
V , Å ³	1268.24(11)	1292.1(3)
Z	2	2
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.712	1.681
μ , мм ⁻¹	0.989	0.971
$F(000)$	654.0	654.0
Размер кристалла, мм ³	0.22 × 0.15 × 0.04	0.2 × 0.1 × 0.02
Диапазон сбора данных 2θ , град	5.348–59.172	4.544–56.606
$N_{\text{рефл}}$	12398	15269
$N_{\text{незав}}$	3556	6402
$R_{\text{интегр}}$	0.0312	0.0472
Число уточняемых параметров	181	361
S -фактор по F^2	1.025	1.022
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0342/0.0767	0.0546/0.1238
R_1/wR_2	0.0504/0.0828	0.1076/0.1443
Остаточные пики электронной плотности, $e/\text{Å}^3$	0.36/–0.30	0.54/–0.59
CCDC №	2254568	2254567

ментарной ячейке триклинной модификации $\text{Cu}(\text{fod})_2$ (II) содержатся две симметрично-независимые молекулы ($Z = 2$, $Z' = 1$) с практически идентичным строением (рис. 1а, 1б). Обе молекулы являются centrosymmetric (атомы Cu лежат в центрах инверсии), поэтому угол между плоскостями хелатных металлоциклов равен 0° . Сами металлоциклы также довольно плоские, отклонение атомов металлоцикла от среднеквадратичной плоскости составляет не более 0.025 \AA для первой молекулы и не более 0.028 \AA для второй молекулы. Расстояния Cu–O равны $1.900(2)$ и $1.898(2) \text{ \AA}$ для первой молекулы и $1.896(2)$ и $1.906(2) \text{ \AA}$ для второй молекулы. Хелатные углы OCuO при этом равны $93.19(9)^\circ$ и $92.83(9)^\circ$ (табл. 2). Таким образом, атомы меди в обеих молекулах имеют несколько искаженную квадратную координацию. Расстояние между плоскостью металлоцикла и наиболее удаленным атомом фтора составляет 2.911 \AA для первой молекулы и 2.377 \AA для второй молекулы, т.е. вторая молекула является более плоской. Упаковка молекул показана на рис. 1в. Молеку-

лы II упакованы в изолированные стопки вдоль направления $[011]$. Внутри каждой молекулярной стопки (рис. 1г) чередуются молекулы первого и второго типов, причем центральные атомы меди всех молекул в стопке лежат на одной линии. Расстояние между атомами меди соседних молекул составляет 6.433 \AA , а угол между плоскостями хелатных металлоциклов – 21.52° . Углы упаковки (угол между нормалью к плоскости металлоцикла и линией, проведенной через центральные атомы меди) при этом равны 36.01° и 56.96° для первой и второй молекул соответственно.

Кристаллы моноклинной модификации (I) получены при испарении толуола из раствора комплекса в токе сухого азота. Структура молекулы и диаграмма упаковки для моноклинной модификации $\text{Cu}(\text{fod})_2$ (I) показаны на рис. 2. Моноклинная модификация $\text{Cu}(\text{fod})_2$ кристаллизуется с двумя молекулами на элементарную ячейку ($Z = 2$, $Z' = 0.5$), поэтому в кристаллической структуре содержится только одна симметрично-независимая centrosymmetric молекула. Плотность упаковки моноклинной модификации заметно больше – одна молекула занимает на 12 \AA^3 (1.85%) меньший объем по сравнению с триклинной модификацией. В случае моноклинной модификации хелатные металлоциклы в молекуле $\text{Cu}(\text{fod})_2$ менее плоские, отклонение атомов металлоцикла от среднеквадратичной плоскости достигает 0.072 \AA , что почти в 3 раза больше, чем в триклинной модификации. Расстояния Cu–O равны $1.908(1)$ и $1.905(1) \text{ \AA}$, а хелатный угол OCuO – $92.61(5)^\circ$. Расстояние между плоскостью металлоцикла и наиболее удаленным атомом фтора составляет 2.439 \AA . Мотив упаковки молекул в моноклинной модификации заметно отличается от триклинной. Вместо изолированных стопок молекулы $\text{Cu}(\text{fod})_2$ в моноклинной модификации выстроены в продольные цепочки вдоль оси a , которые, в свою очередь, образуют пар-

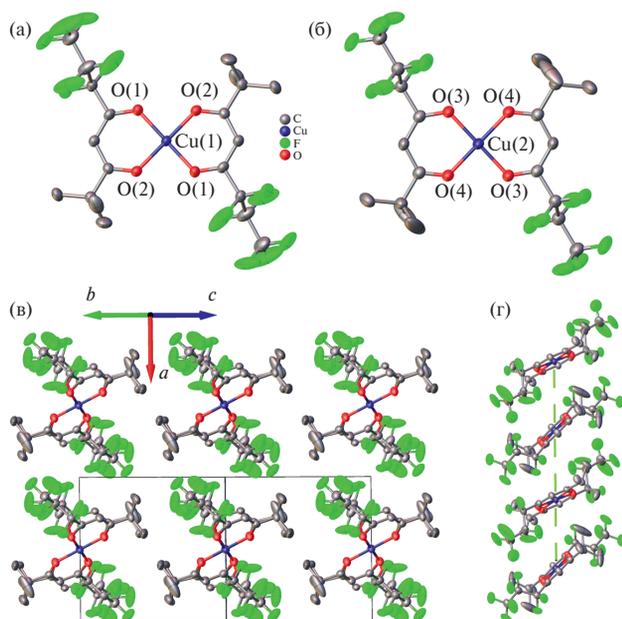


Рис. 1. Структура молекул (а, б) и диаграмма упаковки (в, г) для триклинной модификации $\text{Cu}(\text{fod})_2$ (II).

Таблица 2. Углы и длины связей для $\text{Cu}(\text{fod})_2$

Параметр	Соединение	
	I	II
Cu–O, \AA	1.905–1.908	1.896–1.906
$\langle \text{Cu–O} \rangle$, \AA	1.906	1.900
OCuO , град	92.61	93.19/92.83

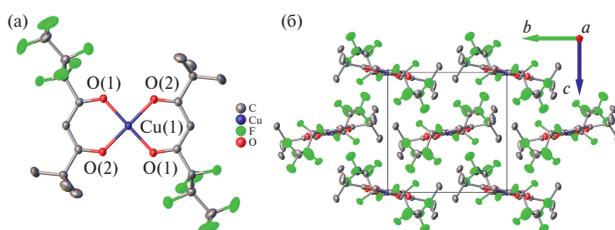


Рис. 2. Структура молекулы (а) и диаграмма упаковки (б) для моноклинной модификации $\text{Cu}(\text{fod})_2$ (I).

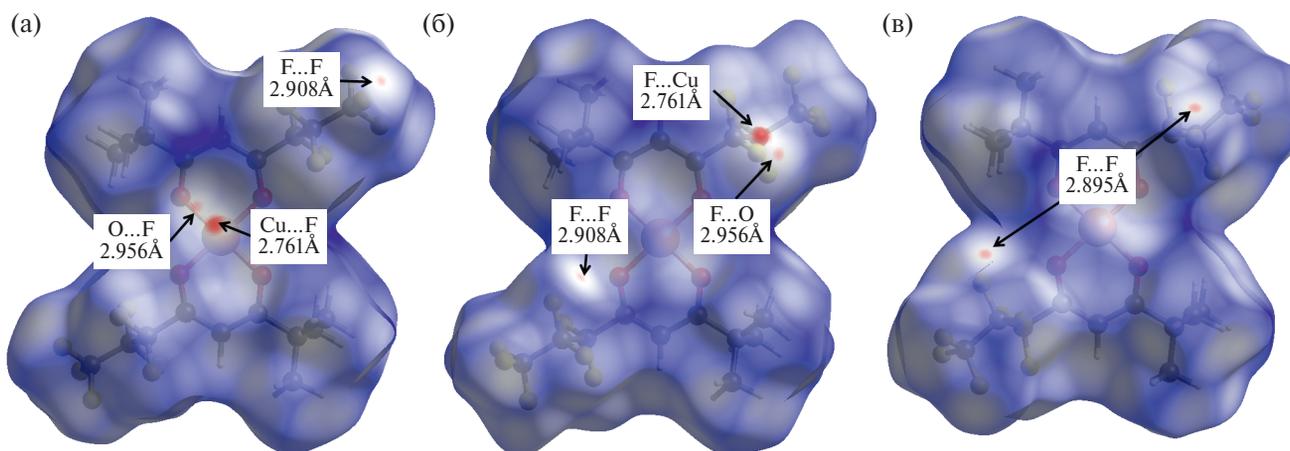


Рис. 3. Поверхности Хиршфельда для молекул $\text{Cu}(\text{FOD})_2$ триклинной (а, б) и моноклинной (в) модификаций, раскрашенные с использованием параметра d_{norm} (нормализованное контактное расстояние) в диапазоне $-0.1 \dots -1.4$.

кетный мотив упаковки. Молекулы в соседних рядах (вдоль оси c) наклонены по отношению друг к другу — угол между плоскостями металлоциклов соседних молекул равен 24.48° .

Анализ поверхностей Хиршфельда (ПХ) был проведен в программе CrystalExplorer 21.5 [30]. На рис. 3 показаны поверхности Хиршфельда для молекул обеих полиморфных модификаций, раскрашенные с использованием параметра d_{norm} (нормализованное контактное расстояние) в диапазоне $-0.1 \dots -1.4$. На ПХ первой молекулы (рис. 3а) триклинной модификации наблюдаются три красных пятна, которые указывают на наличие близких межмолекулярных контактов. Самое большое пятно в центре соответствует близкому контакту между центральным атомом меди одной молекулы и атомом фтора другой молекулы с расстоянием между атомами 2.761 \AA . Расположенное рядом более мелкое красное пятно соответствует близкому контакту $\text{O} \dots \text{F}$ (2.956 \AA) между тем же атомом фтора и одним из атомов кислорода. Слабовыраженное красное пятно в верхнем правом углу ПХ соответствует близкому контакту $\text{F} \dots \text{F}$ (2.908 \AA). На ПХ второй молекулы триклинной модификации (рис. 3б) наблюдаются ответные части близких контактов. Таким образом, все близкие контакты в триклинной модификации $\text{Cu}(\text{fod})_2$ происходят только между молекулами первого и второго типов, т.е. только внутри молекулярной стопки. ПХ молекулы моноклинной модификации практически не содержит близких контактов, за исключением слабовыраженной пары контактов $\text{F} \dots \text{F}$ 2.895 \AA . CrystalExplorer также позволяет рассчитать теоретическую величину энергии решетки для выбранного соединения [31].

Для этого вокруг выбранной молекулы в заданном радиусе (10 \AA в нашем случае) генерируется кластер молекул. Затем с использованием базисного набора $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(d, p)$ рассчитывают полную энергию взаимодействия между центральной молекулой и каждой из молекул в сгенерированном кластере. Энергию решетки вычисляют как полусумму энергии взаимодействия всех таких молекулярных пар в кластере. Так как в структуре триклинной модификации содержатся две симметрично-независимые молекулы, расчет проводили для каждой из молекул, при этом энергию решетки брали как среднее значение между результатами двух расчетов. Полученные значения равны -154.1 кДж/моль для триклинной модификации и -163 кДж/моль для моноклинной модификации. Разница в почти 9 кДж/моль в абсолютном значении указывает на то, что моноклинная модификация (I) является для молекул $\text{Cu}(\text{fod})_2$ термодинамически значительно более выгодной. Этот результат хорошо согласуется с меньшим количеством близких межмолекулярных контактов и более плотной упаковкой молекул в моноклинной модификации.

На рис. 4 представлена дериватограмма $\text{Cu}(\text{fod})_2$ (I), полученного при испарении толуола из раствора комплекса в токе сухого азота. Выделенный продукт соответствует безводному комплексу $\text{Cu}(\text{fod})_2$ (I) [19]. Поскольку температура плавления $\text{Cu}(\text{fod})_2$ составляет 334.7 K , дериватограммы обеих фаз и смеси совпадают. До 480 K наблюдается практически полное испарение исследуемого образца, что свидетельствует о хорошей летучести комплекса. В интервале $330\text{--}350 \text{ K}$ наблюдается эндотермический пик,

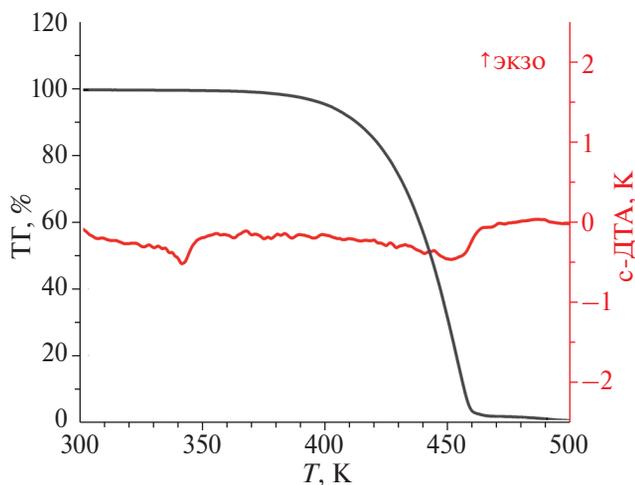


Рис. 4. ДТА/ТГ для $\text{Cu}(\text{FOD})_2$ фазы I.

связанный с плавлением вещества. Температура начала плавления $T_{\text{нач}} = 334.0 \pm 3.0$ К. Температура плавления, установленная на столике Кефлера (hotplate microscope), $T_{\text{пл}} = 335.0 \pm 1.0$ К.

Результаты исследования методом потока

Первичные экспериментальные данные при переходе вещества в газовую фазу в источнике (сублимация или испарение) и конденсации

в холодной зоне приемника, а также результаты расчетов приведены в табл. 3. Близость значений давлений, рассчитанных из разницы масс в источнике и приемнике для процесса испарения, указывает на термическую стабильность комплекса. Существенно большая погрешность в случае сублимации связана с предельно низкими для данного метода значениями давления и узким температурным интервалом. Проведена статистическая обработка полученных результатов в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона. Рассчитаны термодинамические характеристики (изменение энтальпии и энтропии) для средних температур экспериментального интервала ($\Delta_{\text{исп}} H_{361}^{\circ} = 87.0 \pm 1.0$ кДж/моль, $\Delta_{\text{исп}} S_{361}^{\circ} = 166 \pm 3$ Дж/(моль К)) и твердой полиморфной модификации I ($\Delta_{\text{субл}} H_{323}^{\circ} = 122 \pm 5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{субл}} S_{323}^{\circ} = 270 \pm 15$ Дж/(моль К)). Погрешности приведены для 95%-ного доверительного интервала. По данным РФА сублимата, полученного в процессе определения давления пара над твердым соединением, единственной фазой в приемнике является модификация I. Поэтому данные для сублимации отнесены к равновесию в системе фаза I–газ. Графическое представление логарифмических зависимостей давления насыщенных паров от температуры

Таблица 3. Результаты определения давления насыщенных паров над жидким и твердым (фаза I) $\text{Cu}(\text{fod})_2$ методом потока: экспериментальное давление вычислено из экспериментальных данных по переносу вещества в потоке He, рассчитанное давление определено из соответствующих уравнений, $p^{\circ} = 101325$ Па

Температура, К	Масса, г		Скорость потока He, л/ч	Время эксперимента, ч	Давление, Па		
	испарение	конденсация			эксперимент испарение	эксперимент конденсация	расчет
Испарение							
$\ln(p/p^{\circ}) \pm \tau\sigma = A - B/T = 19.92 - 10462/T$							
$\sigma^2 = 9086/T^2 - 50.56/T + 0.071$							
334.9	0.0153	0.0140	2.015	20.00	1.30	1.19	1.24
338.7	0.0097	0.0090	0.923	20.20	1.79	1.65	1.74
343.6	0.0141	0.0140	0.923	19.25	2.72	2.69	2.71
353.5	0.0053	0.0055	2.015	1.50	6.03	6.25	6.36
363.6	0.0080	0.0091	2.015	1.00	13.60	15.47	14.47
373.5	0.0073	0.0073	0.923	0.80	33.86	33.86	31.04
383.5	0.0180	0.0179	0.923	1.00	66.79	66.39	64.43
393.5	0.1102	0.1080	2.015	1.55	120.66	118.26	128.90
Температура, К	Масса конденсация, г	Скорость потока He, л/ч	Время эксперимента, ч	Давление, Па			
				эксперимент	расчет		
Сублимация							
$\ln(p/p^{\circ}) \pm \tau\sigma = A - B/T = 32.42 - 14663/T$							
$\sigma^2 = 336540/T^2 - 2075/T + 3.20$							
314.2	0.0032	2.015	93.00	0.0585	0.0651		
317.4	0.0050	2.015	71.00	0.121	0.104		
323.2	0.0028	2.015	21.00	0.229	0.239		
327.9	0.0049	2.015	18.00	0.464	0.458		
332.2	0.0025	3.53	3.00	0.809	0.817		
332.7	0.0100	2.015	19.60	0.867	0.873		

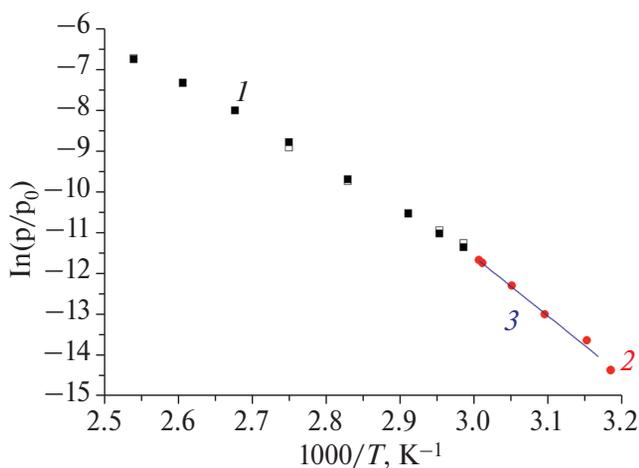


Рис. 5. Температурные зависимости давления насыщенных паров для 1 – испарения, 2 – сублимации модификации I (метод потока), 3 – данные [20] для сублимации (эффузионный метод). Сплошные квадраты – расчет давления на основании данных по количеству вещества, конденсированного в холодной зоне, пустые квадраты – на основании данных по количеству вещества, испарившегося в источнике.

представлено на рис. 5 и в табл. 3. Результаты, представленные на рис. 5, прекрасно согласуются с данными [20] ($\Delta_{\text{субл}} H_{324}^{\circ} = 121.5 \pm 0.7$ кДж/моль), полученными эффузионным методом. Согласие двух разных косвенных методов свидетельствует о том, что вещество переходит в пар в виде формульной единицы комплекса.

С использованием найденных характеристик парообразования также были оценены термодинамические параметры плавления: $T_{\text{пл}} = 334.7 \pm 1.5$ К (найдена на пересечении зависимостей $p(T)$ при сублимации и испарении), $\Delta_{\text{пл}} H_{\text{Тпл}}^{\circ} = 35 \pm 5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{пл}} S_{\text{Тпл}}^{\circ} = 105 \pm 16$ Дж/(моль К) (определены как разность энтальпии и энтропии сублимации и испарения соответственно). Рассчитанная из тензиметрических данных температура плавления совпадает с результатами, полученными другими методами.

Результаты масс-спектрометрического исследования

Состав ионов в фрагментах спектра определяли по массовому числу и изотопному составу [11, 12]. Основными металлсодержащими пиками в масс-спектре комплекса $\text{Cu}(\text{fod})_2$ являются пик молекулярного иона (653 а.е.м.) и продукты его фрагментации под действием электронного удара (табл. 4). В масс-спектрах не обнаружено

Таблица 4. Основные металлсодержащие пики в газовой фазе комплекса $\text{Cu}(\text{fod})_2$. Интенсивность пиков приведена для ионов, содержащих Cu^{63+}

Ион	M/z	$I_{\text{отн.}} \%$
$[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{fod}]^+$	301	100
$[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{CF}_3-\text{C}_3\text{F}_7]^+$	343	7.6
$[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{CF}_3-\text{C}_3\text{F}_7]^+$	358	31.4
$[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{C}_3\text{F}_7]^+$	412	10.3
$[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$	539	78.7
$[\text{Cu}(\text{fod})_2-3\text{CH}_3]^+$	596	79.4
$[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{F}]^+$	634	3.5
$[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{CH}_3]^+$	638	3.1
$\text{Cu}(\text{fod})_2^+$	653	59.2

ионов с массой, превышающей молекулярную. Это указывает на переход веществ в газовую фазу в виде мономеров и отсутствие процессов олигомеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование двух полиморфных модификаций $\text{Cu}(\text{fod})_2$ (моноклинной (I) и триклинной (II)). Показано, что в триклинной модификации молекулы $\text{Cu}(\text{fod})_2$ упаковываются стопками, в то время как в моноклинной модификации наблюдается более плотный (одна молекула занимает на 12 \AA^3 или 1.85% меньший объем) паркетный мотив упаковки. Анализ поверхностей Хиршвелда показал, что межмолекулярные контакты более выражены в триклинной модификации. Этот результат также согласуется с расчетами энергии кристаллической решетки, которые показывают, что энергия кристаллической решетки для триклинной модификации на ~ 9 кДж/моль меньше, чем для моноклинной (-154.1 и -163 кДж/моль соответственно).

Согласно данным, полученным методами потока и ДТА, комплекс $\text{Cu}(\text{fod})_2$ термически стабилен как в твердом, так и в жидком состоянии и имеет достаточно высокое давление насыщенного пара. Это позволяет рассматривать его как перспективный прекурсор для получения медьсодержащих покрытий методом химического осаждения из газовой фазы. Полученные термодинамические характеристики процессов парообразования дают возможность количественно контролировать CVD-процессы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070088>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones A.C., Hitchman M.L. Chemical Vapor Deposition: Precursors, Processes and Applications. RSC Publishing, 2009. <https://doi.org/10.1039/9781847558794>
2. Kodas T., Hampden-Smith M. The Chemistry of Metal CVD. Weinheim: VCH, 1994.
3. Новикова Г.Я., Моргалюк В.П., Янович Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1054.
4. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1054.
5. Бочкарев М.Н., Витухновски А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н. Новгород: ДЕКОМ, 2011.
6. Кошенкова К.А., Луценко И.А., Нелюбина Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1398.
7. Трошанин Н.В., Бычкова Т.И., Неклюдов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 56.
8. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Герасименко Ф.В. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 6. С. 808.
9. Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Халиулин Ш.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 717.
10. Виноградов А.С., Павленко В.А., Фрицкий И.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1299.
11. Трофимова О.Ю., Пашанова К.И., Еришова И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1154.
12. Малинина У.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1208.
13. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. // Problemy Khimii i Primeneniya β -diketonatov Metallov. М.: Наука, 1982.
14. Стабников П.А. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 10. С. 1713.
15. Крисяк В.В., Тургамбаева А.Е., Стабников П.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 7. С. 925.
16. Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. Т. 45. № 6. С. 1076.
17. Patnaik S., Guru Row T.N., Raghunathan L. et al. // Acta Crystallogr. 1996. V. 52. P. 891. <https://doi.org/10.1107/S0108270195012157>
18. DelaRosa M.J., Banger K.K., Higashiya S. et al. // J. Fluorine Chem. 2003. V. 123. № 1. P. 109. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(03\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(03)00141-6)
19. Sievers R.E., Connolly J.W., Ross W.D. // J. Chromatogr. Sci. 1967. V. 1967. № 5. P. 241. <https://doi.org/10.1093/chromsci/5.5.241>
20. Ribeiro da Silva M.A.V., Goncalves J.M. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. № 12. P. 1465. <https://doi.org/10.1006/jcht.1998.0412>
21. Vogelson C.T., Edwards C.L., Kobylivker A.N. et al. // J. Chem. Crystallogr. 1998. V. 28. P. 815. <https://doi.org/10.1023/A:1021827720374>
22. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970.
23. Krisyuk V., Aloui L., Prud'homme N. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2010. V. 14. № 3. P. D26. <https://doi.org/10.1149/1.3526142>
24. Vikulova E.S., Sysoev S.V., Sartakova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 2. P. 133. <https://doi.org/10.1134/S003602362260232X>
25. Вукулова Е.С., Сысоев С.В., Сартакова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 167.
26. Sysoev S.V., Sulyaeva V.S., Kosinova M.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 2. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602173>.
27. Сысоев С.В., Суляева В.С., Косинова М.Л. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 241.
28. APEX3 (v.2019.1-0), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
31. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
32. 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>
33. Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D. et al. // IUCrJ. 2017. V. 4. № 4. P. 575. <https://doi.org/10.1107/S205225251700848X>

**CRYSTAL STRUCTURES OF TWO POLYMORPHIC MODIFICATIONS
AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF VAPORIZATION OF COPPER
bis-HEPTAFLUOROMETHYLOCTANDIONATE**

**P. A. Stabnikov^{a,*}, M. A. Bespyatov^a, I. V. Korolkov^a, A. S. Sukhikh^a,
P. E. Plyusnin^a, S. V. Trubin^a, A. V. Sartakova^{a,b}, S. V. Sysoev^a**

^a*A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: stabnik@niic.nsc.ru*

By evaporation of the solvent from the solutions, crystals of copper bis-heptafluorodimethyloctandionate (Cu (fod)₂) were grown. Crystals of monoclinic syngony (I) and from acetonitrile of monoclinic (I) and triclinic (II) syngony are obtained from toluene. Crystallographic data: (I) P21/c $a = 13.1863(6)$, $b = 9.8118(4)$, $c = 10.6997(6)$, $\beta = 113.633(2)^\circ$; (II) P-1 $a = 10.7941(12)$, $b = 11.4759(14)$, $c = 12.5263(13)$, $\alpha = 115.350(4)$, $\beta = 102.957(4)$, $\gamma = 100.999(4)^\circ$. Packages I and II have the same structure of the molecule. Crystal structures I and II are molecular and consist of discrete molecules Cu (fod)₂. For liquid and crystalline (phase I) Cu (fod)₂, temperature relationships of saturated vapor pressure in the range 314-393 K were obtained by flow method. Thermal stability of the compound is determined, thermodynamic parameters of sublimation and evaporation are established.

Keywords: fluorine-containing copper (II) betadiketonates, crystal structure, molecular packaging, MOCVD precursors, vapor pressure

УДК 546.47

ТРЕХМЕРНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ $Zn(II)$ НА ОСНОВЕ 1,2-бис(4-пиридил)ЭТИЛЕНА И АНИОНОВ ИОДТЕРЕФТАЛЕВОЙ И ИОДИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

© 2024 г. А. С. Загузин^а, М. А. Бондаренко^а, Н. А. Коробейников^{а,*}, А. Н. Усольцев^а,
В. П. Федин^а, С. А. Адонин^{а, b, c}

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

^бЮжно-Уральский государственный университет,
пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

^сИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: korobeynikov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.02.2024 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

Получено два новых трехмерных металл-органических координационных полимера (МОКП) на основе цинка, 2-иодтерeftалата (2-I-bdc), 5-иодизофталата (5-I-ipa) и 1,2-бис(4-пиридил)этилена (bpen): $[Zn_2(2-I-bdc)_2bpen]_n$ (1) и $[Zn(I-ipa)bpen]_n$ (2). Строение этих МОКП установлено методом РСА.

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, МОКП, цинк, тереftалаты

DOI: 10.31857/S0044457X24070096, **EDN:** XNNBCU

ВВЕДЕНИЕ

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) активно развивается на протяжении нескольких десятилетий [1–8]. Высокий интерес исследователей к МОКП вызван многими причинами, в том числе возможностью направленного дизайна структур, рекордными показателями площади удельной поверхности на трехмерных каркасах, относительно высокой стабильностью и т.д. [9–13]. Помимо этого, металл-органические координационные полимеры рассматриваются с точки зрения потенциального применения в таких областях, как хранение и разделение газов [14–18], катализ [19–23], сенсорные устройства [24–28] и др.

Важным преимуществом при работе с МОКП является возможность выбора как металлоцентра, так и органического лиганда, что позволяет получать соединения с заданными физико-химическими свойствами. Как правило, в роли металлоцентров выступают различные *d*- и *f*-элементы, а в качестве лигандов – поликарбоновые кислоты и N-донорные

линкеры [29–32]. В последнее время интенсифицируются исследования, направленные на поиск новых и модификацию существующих “строительных блоков”, которые определяют возможные области применения металл-органических координационных полимеров и их физико-химические свойства [7, 33–35]. Одним из вариантов таких “строительных блоков” могут стать галогензамещенные карбоновые кислоты [36–38]. Интерес к ним связан с возможностью образования нековалентных взаимодействий типа галогенной связи [39–41]. Это, в свою очередь, может обеспечить взаимодействие со специфическими субстратами, что будет влиять на сорбционные и сенсорные свойства таких МОКП. Несмотря на небольшое количество работ по данной теме, опубликованные результаты показывают перспективность такого подхода [42–45].

Ранее нами были представлены металл-органические координационные полимеры с 2-иодтерeftалатным [46, 47] и 5-иодизофталатным лигандами [48]. В продолжение работы с этими кислотами нами получены но-

вые трехмерные координационные полимеры $[\text{Zn}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpen}]_n$ (**1**) и $[\text{Zn}(5\text{-I-ipa})\text{bpen}]_n$ (**2**), строение которых установлено методом РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Все реактивы получали из коммерчески доступных источников и использовали без дополнительной обработки. 2-Иодтерефталевая и 5-иодизофталевая кислоты были получены по методикам [49] и [50] соответственно.

Синтез 1. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 ммоль, 74.5 мг), $\text{H}_2(2\text{-I-bdc})$ (0.25 ммоль, 73.0 мг), bpen (0.125 ммоль, 23.0 мг) и 7.5 мл безводного ДМФА (N,N-диметилформамид) загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10–15 мин, затем выдерживали при 120°C на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали ДМФА и высушивали на воздухе. Получили 101 мг продукта (выход 76%).

Синтез 2. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 ммоль, 89.4 мг), $\text{H}_2(5\text{-I-ipa})$ (0.3 ммоль, 87.6 мг), bpen (0.3 ммоль, 55.2 мг) и 8 мл безводного ДМФА загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10–15 мин, после чего выдерживали при 120°C на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали ДМФА и высушивали на воздухе.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенодифракционные данные для монокристаллов соединений **1** и **2** были получены на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К (0.5° ω - и φ -сканирование, трехкружный гониометр с фиксированным χ , КМОП-детектор PHOTON III, Mo-K α 3.0 микрофокусный источник, фокусировка с помощью зеркал Монтея, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, MoK α , азотный термостат). Интенсивности отражений измерены методом ω - и φ -сканирования. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [51] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении при помощи программы SHELXL 2017/1 [52] с графическим интерфейсом Olex2 [53]. Молекулы растворителя (ДМФА) в обоих случаях локализовать не удалось. Элек-

тронная плотность, соответствующая молекулам ДМФА, была удалена из уточнения при помощи утилиты Solvent Mask (Olex2). В соединении **1** объем полостей составляет 1736 \AA^3 в расчете на одну элементарную ячейку с числом электронов 464, что соответствует 1.5 молекулам ДМФА на формульную единицу. Объем полостей в кристаллической структуре соединения **2** составляет 1852 \AA^3 , 475 электронов и три молекулы ДМФА на формульную единицу. Кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1. Cif-файлы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (коды CCDC 2330432-2330433; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения **1** и **2** были получены методом сольвотермального синтеза, который широко применяется в химии МОКП. Несмотря на многочисленные попытки, нам не удалось подобрать условия получения соединения **2** в чистом виде. Экспериментальная и рассчитанная на основе РСА дифрактограмма **1** представлены на рис. 1.

Соединение **1** состоит из биядерных строительных блоков типа “китайский фонарик” состава $\{\text{Zn}_2(2\text{-I-bdc})_4\}$, которые связаны между собой в трехмерный каркас с кубической топологией (тип rsc) молекулами 1,2-бис(4-пиридил)этилена, располагающимися вдоль кристаллографической оси *c*. Независимая часть ячейки МОКП **1** содержит две молекулы 2-I-bdc и одну

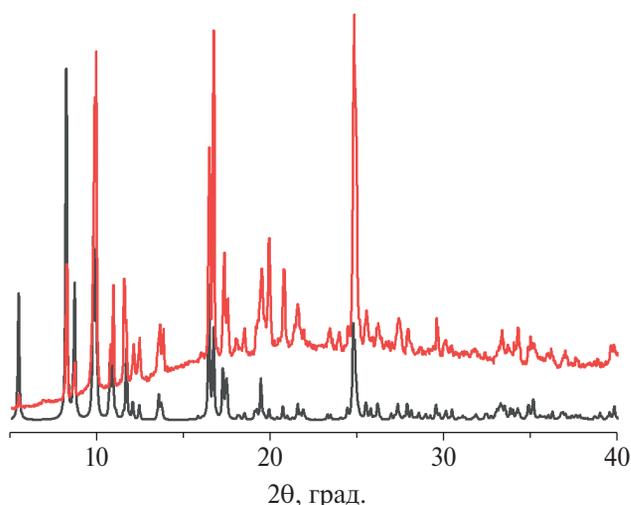
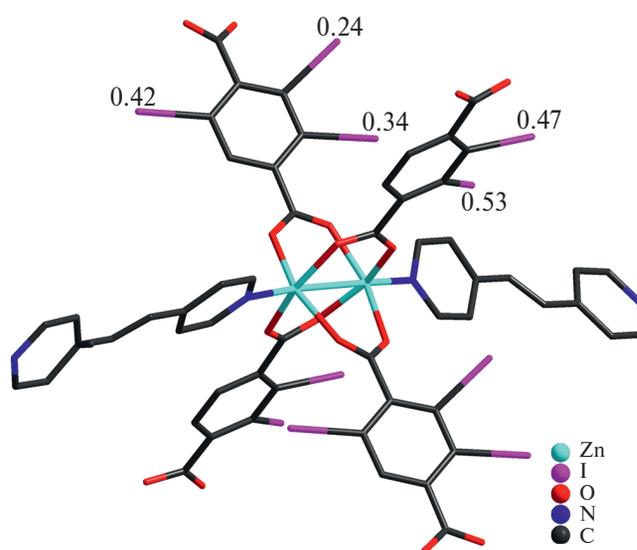


Рис. 1. Экспериментальная (красная) и рассчитанная на основе данных РСА (черная) дифрактограммы для **1**.

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента для монокристаллов соединений **1** и **2**

Параметр	Соединение	
	1	2
Формула	$C_{28}H_{16}I_2N_2O_8Zn_2 \cdot 1.5[C_3H_7NO]$	$C_{20}H_{13}IN_2O_4Zn \cdot 3[C_3H_7NO]$
<i>M</i>	892.97	756.88
<i>T</i> , К	150	150
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	14.2774(8)	13.6044(8)
<i>b</i> , Å	16.5172(8)	17.0033(9)
<i>c</i> , Å	32.5398(17)	15.2324(8)
α , β , γ , град	90, 91.241(2), 90	90, 104.203(2), 90
<i>V</i> , Å ³	7671.8(7)	3415.8(3)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.546	1.472
μ , мм ⁻¹	2.90	1.67
<i>F</i> (000)	3424	1528
Размер кристалла	0.17 × 0.1 × 0.08	0.14 × 0.03 × 0.03
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Область сбора данных по 2 θ , град	33.156–1.977	27.160–1.954
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-21 \leq h \leq 15, -24 \leq k \leq 25, -50 \leq l \leq 50$	$-17 \leq h \leq 17, -21 \leq k \leq 20, -19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений, независимых отражений, отражений с $I > 2\sigma(I)$	54878, 14617, 10567	36592, 7552, 4875
Число уточняемых параметров/ограничений	423/43	257/1
<i>R</i> -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1017, wR_2 = 0.2342$	$R_1 = 0.0624, wR_2 = 0.0937$
<i>R</i> -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0800, wR_2 = 0.2194$	$R_1 = 0.0387, wR_2 = 0.0871$
GOOF по <i>F</i> ²	1.030	0.948
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	2.34/–2.35	0.47/–0.48

молекулу брел. Длины связей Zn–O составляют 2.028–2.049 Å, Zn–N – 2.024–2.030 Å. Атомы иода значительно разупорядочены в обеих молекулах иодтерефталевой кислоты по двум и трем позициям (рис. 2), заселенности составляют 0.53 : 0.47 и 0.42 : 0.34 : 0.24 соответственно. Одно из двух ароматических колец брел также разупорядочено по двум позициям с заселенностями 0.74 и 0.26. МОКП Zn²⁺ с азотистым лигандом без двойной связи ([Zn₂(2-I-bdc)₂bpe], где брел – 1,2-бис(4-пиридил)этан; лиганд был ошибочно уточнен как неопределенный) демонстрирует схожее разупорядочение атомов иода и одного из циклов азотсодержащего лиганда [46]. В соединении с незамещенной терефталевой кислотой [Zn₂(bdc)₂(bpe)] [54] молекула брел разупорядочена по восьми позициям, а общая симметрия структуры выше (тетрагональная сингония, пр. гр. *P4/mmm*).

**Рис. 2.** Строение биядерного строительного блока в структуре МОКП **1**. Показаны все разупорядоченные атомы иода с соответствующими им заселенностями. Приведена только одна часть разупорядоченного фрагмента 1,2-бис(4-пиридил)этилена. Атомы водорода не показаны.

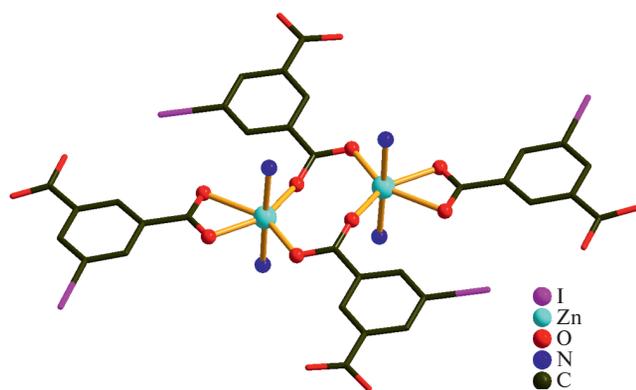


Рис. 3. Строение строительного блока в структуре соединения **2**.

В МОКП **2** $[\text{Zn}(5\text{-I-ira})\text{bpen}]_n$ каждый атом цинка связан с четырьмя молекулами bpen и тремя молекулами 5-I-ira. Координационная сфера имеет состав $\{\text{Zn}^{2+}\text{O}_4\text{N}_2\}$ и геометрию сильно искаженного октаэдра. Две молекулы кислоты связывают два атома Zn^{2+} в биядерный строительный блок по μ_2 -мостиковому типу (соответствующие расстояния $\text{Zn}-\text{O}$ 2.061 и 2.071 Å) (рис. 3). Две другие молекулы кислоты хелатируют ионы Zn^{2+} (расстояния $\text{Zn}-\text{O}$ 2.120, 2.348 Å). В литературе известно несколько примеров подобной координации в МОКП Zn^{2+} [55–58]. С другой стороны, данную структуру

можно рассматривать как связывание двумерных полимеров состава $\{\text{Zn}_2(5\text{-I-ira})_2\}_n$ молекулами bpen в трехмерный полимер (рис. 4). Атомы иода в 5-I-ira разупорядочены по двум позициям (заселенности 0.93 и 0.07). Известно как минимум одно соединение, построенное из таких же структурных блоков, что и МОКП **2**. Оно заметно отличается своим строением ($[\text{Zn}(5\text{-I-ira})(\text{bpe})_{1.5}]_n$) и было получено в водном растворе [59]. Аналогичное МОКП **2** соединение Zn^{2+} с незамещенной изофталевой кислотой содержит в своей структуре строительные блоки $\{\text{Zn}_4\text{O}\}$ и представляет собой взаимопроросший двумерный полимер [60].

Рассчитанные объемы возможных пустот в структурах составляют 22.3 и 54.2% для **1** и **2** соответственно. МОКП **1** является взаимопроросшим (рис. 5), что значительно уменьшает доступный объем, при этом никаких нековалентных контактов между двумя отдельными каркасами не обнаружено. В соответствующем соединении Zn^{2+} $[\text{Zn}(\text{bdc})(\text{bpen})]_n$ каркас является пятикратно проросшим [60]. Напротив, МОКП **2** не демонстрирует взаимопрорастания. Молекулы растворителя в структурах **1** и **2** локализовать не удалось, что делает невозможным анализ каких-либо нековалентных взаимодействий каркасов с гостевыми молекулами.

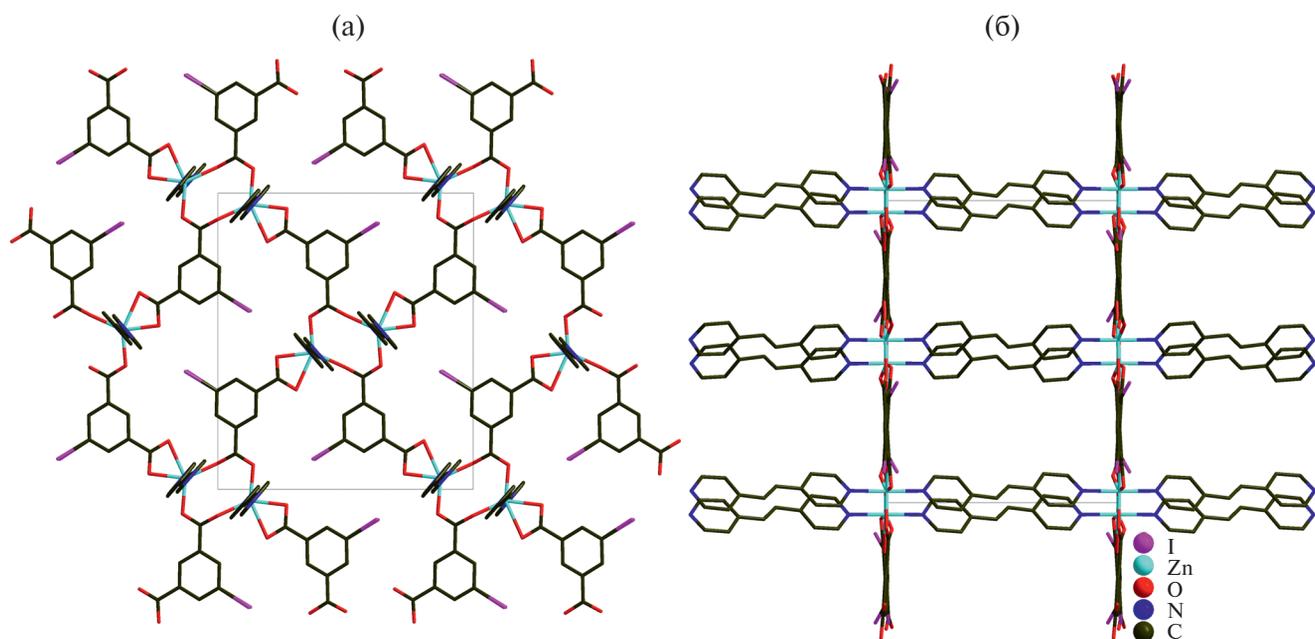


Рис. 4. Кристаллическая упаковка в МОКП **2** вдоль осей *a* (а) и *c* (б).

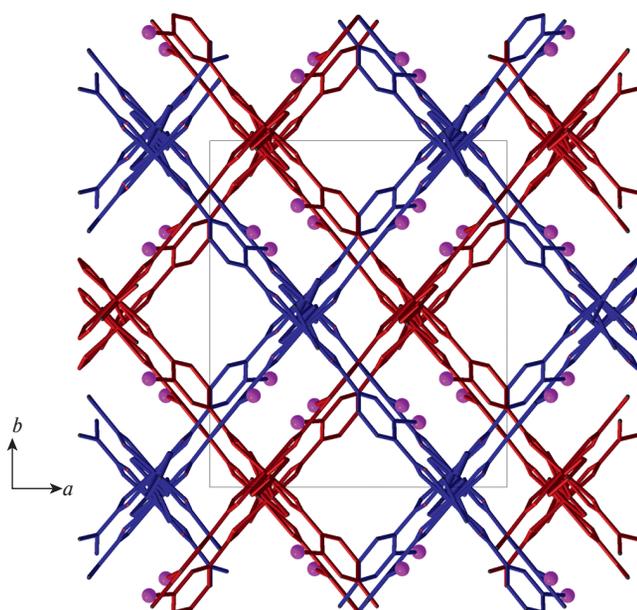


Рис. 5. Фрагмент упаковки МОКП 1 с взаимопроросшими каркасами, показанными синим и красным цветом. Атомы I пурпурного цвета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение иодзамещенных производных карбоновых кислот позволяет получать новые металл-органические координационные полимеры различного строения. За счет наличия трехмерной структуры данные МОКП потенциально могут быть использованы в качестве сорбентов для разделения газов и различных сложных смесей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны А.С. Сухих за предоставление исходных данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20019) и частично при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (структурная характеристика образцов, 121031700313-8, синтез лигандов, 720000Ф.99.1.Б385АА13000).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yutkin M.P., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 11. P. 1009. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n11ABEH004193>
2. Rubtsova I.K., Melnikov S.N., Shmelev M.A. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 6. P. 722. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.11.011>
3. Rasheed T., Anwar M.T. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 480. P. 215011. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.215011>
4. Vasile Scaeteanu G., Maxim C., Badea M. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 3. P. 1132. <https://doi.org/10.3390/molecules28031132>
5. Demakov P.A., Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 12. P. 2417. <https://doi.org/10.1134/S0022476623120132>
6. Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Shmelev M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 9. P. 555. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600122>
7. Demakov P.A., Ovchinnikova A.A., Fedin V.P. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 2. P. 199. <https://doi.org/10.1134/S002247662302004X>
8. Trofimova O.Y., Maleeva A.V., Arsenyeva K.V. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 6. P. 1070. <https://doi.org/10.1134/S0022476623060100>
9. Zav'yalova D.A., Kondratenko Y.A., Zolotarev A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 8. P. 486. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600389>
10. Trofimova O.Y., Maleeva A.V., Arsen'eva K.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 5. P. 276. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600183>
11. Xu B., Yao W., Yu X. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 12. P. 771. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600316>
12. Mayorova E.A., Pak A.M., Nelyubina Y.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 3. P. 142. <https://doi.org/10.1134/S1070328423700422>
13. Pak A.M., Zakharchenko E.N., Maiorova E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 2. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S1070328422700257>
14. Ghanbari T., Abnisa F., Wan Daud W.M.A. // Sci. Total Environ. 2020. V. 707. P. 135090. <https://doi.org/10.1016/J.SCIOTENV.2019.135090>
15. Sapijanik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 59. P. 8241. <https://doi.org/10.1039/d0cc03227a>
16. Kovalenko K.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. <https://doi.org/10.1070/RCR5026>
17. Kazemi A., Moghadashkou F., Pordsari M.A. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-47221-6>

18. *Esfahani H.J., Shahhosseini S., Ghaemi A.* // *Sci. Rep.* 2023. V. 13. № 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-44076-9>
19. *Wang R., Xu H., Zhang K. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2019. V. 364. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.030>
20. *Artem'ev A.V., Fedin V.P.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. № 6. P. 800.
<https://doi.org/10.1134/S1070428019060101>
21. *Vlasenko E.S., Nikovskiy I.A., Nelyubina Y.V. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 3. P. 320.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.009>
22. *Afkhami-Ardekani M., Naimi-Jamal M.R., Doae S. et al.* // *Catalysts.* 2023. V. 13. № 1.
<https://doi.org/10.3390/catal13010009>
23. *Mohtasham H., Rostami M., Gholipour B. et al.* // *Chemosphere.* 2023. V. 310.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136625>
24. *Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 452. P. 131289.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131289>
25. *Yin H.Q., Yin X.B.* // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. № 2. P. 485.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00575>
26. *Hu Z., Deibert B.J., Li J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 16. P. 5815.
<https://doi.org/10.1039/c4cs00010b>
27. *Sohrabi H., Ghasemzadeh S., Ghoreishi Z. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 299.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127512>
28. *Sohrabi H., Maleki F., Khaaki P. et al.* // *Biosensors.* 2023. V. 13. № 3. P. 347.
<https://doi.org/10.3390/bios13030347>
29. *Dong W., Xiu C.F., Liu C.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1973.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622100618>
30. *Dong Y.J., Fu W.W., Gui S.Y. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 10. P. 659.
<https://doi.org/10.1134/S1070328422100013>
31. *Bazyakina N.L., Sokolov V.G., Moskalev M.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. № 7. P. 397.
<https://doi.org/10.1134/S1070328422600620>
32. *Egambaram Dhivya, Saravanan S., Aman N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № S2. P. S141.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602756>
33. *Abasheeva K.D., Demakov P.A., Polyakova E.V. et al.* // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. № 20. P. 2773.
<https://doi.org/10.3390/nano13202773>
34. *Sapianik A.A., Dudko E.R., Kovalenko K.A. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 12. P. 14768.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c02812>
35. *Spek A.L.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 9.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
36. *Novikov A.S., Sakhapov I.F., Zaguzin A.S. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 11. P. 1880.
<https://doi.org/10.1134/S002247662211018X>
37. *Babarao R., Coghlan C.J., Rankine D. et al.* // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 24. P. 3238.
<https://doi.org/10.1039/C4CC00700J>
38. *Norouzi F., Khavasi H.R.* // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 21. P. 8937.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ01149E>
39. *Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 8. P. 1711.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
40. *Aliyarova I.S., Tupikina E.Y., Ivanov D.M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 5. P. 2558.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03482>
41. *Baykov S.V., Presnukhina S.I., Novikov A.S. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2021. V. 21. № 4. P. 2526.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00184>
42. *Bondarenko M.A., Zherebtsov D.A., Novikov A.S. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2023. V. 64. № 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1134/S0022476623010079>
43. *Shan H., Zhou L., Ji W. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. № 44. P. 10808.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03069>
44. *Zang S.-Q., Dong M.-M., Fan Y.-J. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. № 3. P. 1239.
<https://doi.org/10.1021/cg201257j>
45. *Zhang X., Zhang L., Wang M.-J. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 9. P. 776.
<https://doi.org/10.1107/S2053229615014655>
46. *Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F. et al.* // *Molecules.* 2022. V. 27. № 4.
<https://doi.org/10.3390/molecules27041305>
47. *Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A. et al.* // *Polyhedron.* 2022. V. 212. P. 115587.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2021.115587>
48. *Zaguzin A.S., Spiridonova D.V., Novikov A.S. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. № 1. P. 177.
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3722-4>
49. *Christine T., Tabey A., Cornilleau T. et al.* // *Tetrahedron.* 2019. V. 75. № 52. P. 130765.
<https://doi.org/10.1016/J.TET.2019.130765>
50. *Wang H., Deng T., Cai C.* // *J. Fluor. Chem.* 2014. V. 168. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.09.024>
51. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
52. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>

53. Dolomanov O.V.O.V., Bourhis L.J.L.J., Gildea R.J.R.J. *et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
54. Liu B., Zhou H.-F., Guan Z.-H. *et al.* // *Green Chem.* 2016. V. 18. № 20. P. 5418. <https://doi.org/10.1039/C6GC01686C>
55. Hijikata Y., Horike S., Sugimoto M. *et al.* // *Chem. – Eur. J.* 2011. V. 17. № 18. P. 5138. <https://doi.org/10.1002/chem.201003734>
56. Sánchez-Férez F., Rius-Bartra J.M., Ayllón J.A. *et al.* // *Molecules.* 2022. V. 27. № 4. P. 1365. <https://doi.org/10.3390/molecules27041365>
57. Ejarque D., Sánchez-Férez F., Félez-Guerrero N. *et al.* // *CrystEngComm.* 2023. V. 25. № 18. P. 2739. <https://doi.org/10.1039/d3ce00104k>
58. Dey A., Bairagi D., Biradha K. // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 7. P. 3885. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00502>
59. Zang S.Q., Fan Y.J., Li J. Bin *et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 8. P. 3395. <https://doi.org/10.1021/cg200022j>
60. Liu D., Li H.X., Chen Y. *et al.* // *Chin. J. Chem.* 2008. V. 26. № 12. P. 2173. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200890387>

THREE-DIMENSIONAL METAL-ORGANIC COORDINATION POLYMERS OF Zn(II) BASED ON 1,2-bis(4-PYRIDYL)ETHYLENE AND ANIONS OF IODOTEREPHTHALIC AND IODIZOPHTHALIC ACIDS

A. S. Zaguzin^a, M. A. Bondarenko^a, N. A. Korobeynikov^{a,*},
A. N. Usoltsev^a, V. P. Fedin^a, S. A. Adonin^{a,b,c}

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090 Russia*

^b*South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia*

^c*Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: korobeynikov@niic.nsc.ru*

[Zn₂(2-I-bdc)₂bpen]_n (**1**) and [Zn(I-ipa)bpen]_n (**2**) are two new metal-organic frameworks based on zinc, 2-iodoterephthalate (2-I-bdc), 5-iodisophthalate (5-I-ipa), and 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpen). Using single-crystal X-ray diffraction, crystal structures of **1** and **2** were determined.

Keywords: metal-organic frameworks, MOF, zinc, terephthalates

УДК 546.47

ИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cd(II) С 2-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ПИРИДИНАМИ: СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 2024 г. С. А. Адонин^{a, b, *}, А. С. Новиков^c

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

^bИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: adonin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

Взаимодействием иодида кадмия(II) с 2-хлор- (2-ClPy), 2-бром- (2-BrPy), 2-иод- (2-Ipy) и 2-бром-5-метилпиридином (2-Br-5-MePy) получены гетеролептические нейтральные комплексы $\{[LCdI_2]_n\}$, где L = 2-ClPy (1), 2-BrPy (2), и $[L_2CdI_2]$, где L = 2-Ipy (3), 2-Br-5-MePy (4), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. В структурах **3** и **4** присутствуют галогенные связи, природа которых изучена с использованием квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: комплексы кадмия, N-донорные лиганды, галогенная связь, кристаллическая структура, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X24070104, EDN: XNKQZL

ВВЕДЕНИЕ

Галогенная связь (ГС) — это особый тип нековалентных взаимодействий, в которых атомы галогена, как правило иода, выступают в необычной для них роли электрофила [1]. На протяжении последнего десятилетия это направление супрамолекулярной химии привлекает большое внимание исследователей [2–8], что связано как с фундаментальными аспектами, так и с возможностью использования данного феномена в материаловедении.

Одной из общих задач в исследовании ГС является поиск новых “строительных блоков”, способных к ее образованию. За последнее время появилось множество работ, в которых было показано, что в этой роли могут выступать перфторированные иод- и бромарены [9–14], производные высококовалентного иода [15–18], ди- и полигалогениды [19–23] и т.д. Можно указать большую серию статей, в которых ГС подробно рассмотрена в комплексах типа $[M^II L_2 X_2]$, где

L — монодентатный галогензамещенный N-донорный лиганд (галогенированные пиридины, хинолины и т.д.), X = Cl, Br или I [24–27]. Следует отметить, что в данном контексте комплексы Cd(II) оставались довольно плохо изученными. Кроме работы [24], в которой была описана серия более чем из 10 соединений, в том числе с 3-галогенпиридинами, данная тематика практически не освещалась. Иодидные комплексы Cd(II) с 2-галогенпиридинами ранее описаны не были, что удивительно, учитывая высокую доступность реагентов и общий интерес к комплексам Cd(II) с N-донорными лигандами [28–37].

В настоящей работе нами получена серия комплексов $[L_2CdI_2]$ (L = 2-ClPy (1), 2-BrPy (2), 2-Ipy (3), 2-Br-5-MePy (4)), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Во всех случаях в структурах присутствуют галогенные связи, природа которых изучена с помощью квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников.

Синтез 1–4. Смесь CdI₂ (50 мг; 0.136 ммоль) и двух эквивалентов лиганда (26 мкл 2-ClPy (1), 26 мкл 2-BrPy (2), 29 мкл 2-IPy (3) либо 47 мг 2-Br-5-MePy (4) растворяли в 5 мл этанола. Медленное упаривание раствора приводило к образованию бесцветных кристаллов 1–4, пригодных для PCA. Выход: 89% (1), 85% (2), 93% (3), 95% (4).

Рентгеноструктурное исследование. Строение комплексов 1–4 установлено по стандартной методике на дифрактометре Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения и определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [38] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017/1 [39] в программе ShelXle [40]. Детали приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2328977–2328980; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методика получения комплексов 1–4 отличается простотой, характерной для подобных соединений (реакция соответствующего дигалогенида с двумя эквивалентами N-донорного лиганда с последующим медленным упариванием растворителя, позволяющим получить кристаллы, пригодные для PCA). Несмотря на использование во всех изначальных экспериментах соотношения L : CdI₂ = 2 : 1, в случае 1 и 2 наблюдалось образование продукта с иной стехиометрией. Попытки получить комплексы [L₂CdI₂] с использованием избытка 2-ClPy либо 2-BrPy оказались безуспешными. Подобные наблюдения ранее были сделаны в [24]: по-видимому, движущей силой, предопределяющей образование комплекса с тем или иным соотношением Py/M, является энергия кристаллизации.

Комплексы 1 и 2 изоструктурны. В обоих случаях Cd(II) имеет КЧ = 5; окружение состоит из

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа комплексов 1–4

Параметр	Соединение			
	1	2	3	4
Формула	C ₅ H ₄ CdClI ₂ N	C ₅ H ₄ BrCdI ₂ N	C ₁₀ H ₈ CdI ₄ N ₂	C ₁₂ H ₁₂ Br ₂ CdI ₂ N ₂
M_r	479.74	524.20	776.18	710.26
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$	Триклинная, $P\bar{1}$	Моноклинная, $P2_1/n$	Моноклинная, $P2_1/n$
$a, b, c, \text{ \AA}$	7.5338 (5), 7.8907 (6), 8.9061 (5)	7.6124 (6), 7.8850 (4), 9.1047 (8)	8.8878 (4), 15.3953 (7), 11.9332 (5)	9.0032 (4), 15.2835 (6), 13.2933 (5)
α, β, γ , град	86.603 (5), 72.397 (6), 81.934 (6)	85.084 (6), 71.743 (7), 80.944 (5)	90, 92.404 (4), 90	90, 98.858 (4), 90
$V, \text{ \AA}^3$	499.58 (6)	512.13 (7)	1631.39 (12)	1807.35 (13)
Z	2	2	4	4
μ , мм ⁻¹	8.57	12.00	8.89	9.04
T_{\min}, T_{\max}	0.349, 1.000	0.269, 1.000	0.477, 1.000	0.646, 1.000
Число рефлексов измеренных, независимых и с $[I > 2\sigma(I)]$	3588, 2141, 1905	3766, 2226, 1862	7524, 3611, 3044	8982, 3963, 3362
R_{int}	0.033	0.031	0.033	0.029
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.681	0.679	0.682	0.680
Диапазоны индексов h, k, l	$h = -9 \rightarrow 9$, $k = -10 \rightarrow 9$, $l = -11 \rightarrow 11$	$h = -10 \rightarrow 9$, $k = -10 \rightarrow 10$, $l = -8 \rightarrow 12$	$h = -11 \rightarrow 8$, $k = -19 \rightarrow 20$, $l = -14 \rightarrow 16$	$h = -9 \rightarrow 11$, $k = -15 \rightarrow 20$, $l = -16 \rightarrow 17$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.033, 0.074, 0.93	0.035, 0.070, 0.97	0.037, 0.088, 1.04	0.028, 0.053, 0.98
Остаточная электронная плотность, $e \text{ \AA}^{-3}$	0.98, -1.39	1.28, -1.17	3.07, -1.63	0.74, -0.87

четырёх атомов иода (Cd-I 2.765–3.091 и 2.775–3.095 Å соответственно) и одного атома азота 2-ClPy либо 2-BrPy (Cd-N 2.302 и 2.315 Å соответственно). Все иодидные лиганды являются μ_2 -мостиковыми, соединяя атомы Cd в бесконечные одномерные цепочки (рис. 1).

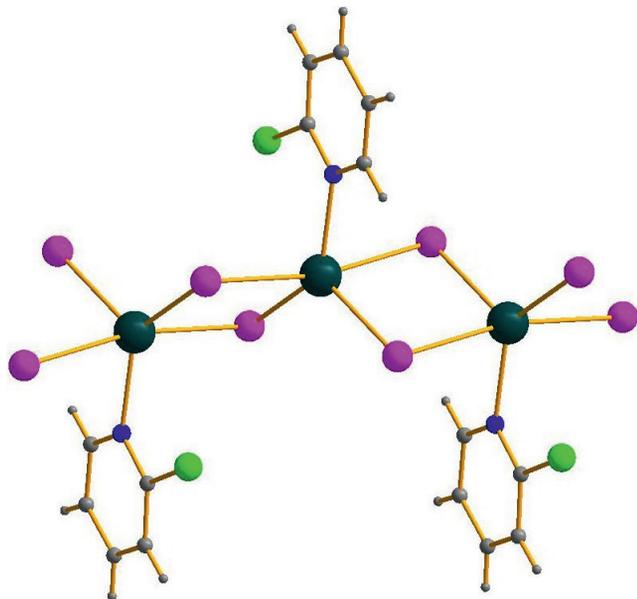


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки $\{[(2\text{-ClPy})\text{CdI}_2]\}_n$ в структуре 1. Здесь и на рис. 2, 3 Cd показан черным цветом, С и Н – серым, I – фиолетовым, N – синим, Cl – светло-зеленым.

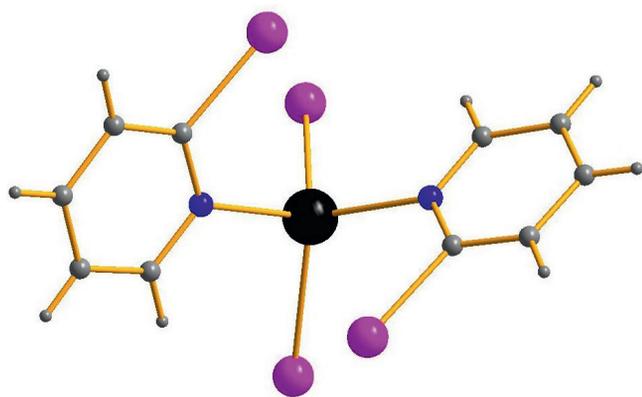


Рис. 2. Структура соединения 3.

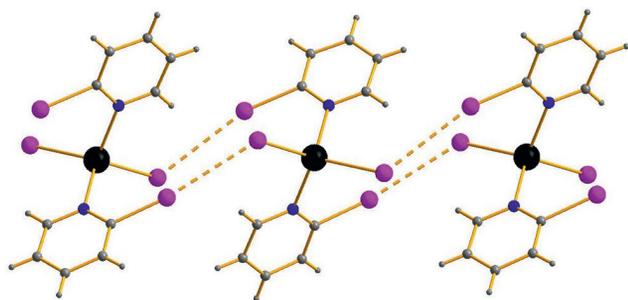


Рис. 3. Галогенные связи в структуре 3.

Строение 3 и 4 аналогично таковому для описанной нами ранее серии комплексов Zn(II) типа $[\text{L}_2\text{ZnX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [41] (соединение 3 изоструктурно $[(2\text{-IPy})_2\text{ZnI}_2]$). Атом Cd(II) имеет слегка искаженное тетраэдрическое окружение (рис. 2); длины связей Cd-I в 3 и 4 составляют 2.734–2.744 и 2.716–2.729 Å, Cd-N – 2.283–2.294 и 2.302–2.314 Å соответственно.

Анализ расстояний галоген...I и их сопоставление с суммами соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (S_w) [42] позволяет сделать однозначный вывод об отсутствии взаимодействий типа ГС в структурах 1 и 2 (наименьшие величины составляют 3.999 Å для $\text{I}\cdots\text{Cl}$ и 4.092 Å для $\text{I}\cdots\text{Br}$, что превышает S_w на 7.0 и 7.4% соответственно). Однако такие контакты есть в 3 и 4. В обоих случаях они соединяют фрагменты $[\text{L}_2\text{CdI}_2]$ в одномерные супрамолекулярные цепочки с одинаковым мотивом для 3 и 4 (рис. 3); расстояния $\text{I}\cdots\text{I}$ в 3 и $\text{I}\cdots\text{Br}$ в 4 составляют 3.631–3.691 и 3.585–3.636 Å соответственно (средн. с $S_w = 3.98$ и 3.81 Å). Подобный мотив ранее наблюдался в структурно схожих комплексах Zn(II) [41].

Для понимания природы и оценки энергии нековалентных взаимодействий $\text{I}\cdots\text{I}$ и $\text{Br}\cdots\text{I}$ в 3 и 4 (эти короткие контакты могут быть классифицированы как типичные галогенные связи [43]) нами были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности ($\omega\text{B97XD/DZP-DKH}$) [44, 45] с помощью программного пакета Gaussian 09 и топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM (квантовая теория атомов в молекулах, предложенная Р. Бейдером) [46] с помощью программы Multiwfn (версия 3.7) [47]. Этот подход успешно применялся нами ранее для изучения свойств различных нековалентных взаимодействий [48, 49] и координационных связей [50] в комплексных соединениях переходных металлов: использовали атомные координаты, полученные методом РСА, без оптимизации геометрии. Результаты данного теоретического исследования представлены в табл. 2, диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, изображения распределения функции локализации электронов (ELF – electron localization function) и приведенного градиента электронной плотности (RDG – reduced density gradient), соответствующие нековалентным взаимодействиям $\text{I}\cdots\text{I}$ и $\text{Br}\cdots\text{I}$ в 3 и 4, представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

Таблица 2. Значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, суммарной плотности энергии H_b , плотности потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ и лагранжиана кинетической энергии $G(\mathbf{r})$ (атомные единицы) в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям I...I и Br...I в комплексах **3** и **4**, длины данных контактов l (Å) и их энергии E (ккал/моль)

Контакт	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	H_b	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	l^*	E^{**}
3							
I...I	0.013	0.040	0.001	-0.008	0.009	3.631	3.8
I...I	0.011	0.037	0.001	-0.007	0.008	3.691	3.4
4							
Br...I	0.010	0.033	0.001	-0.006	0.007	3.585	2.9
Br...I	0.009	0.030	0.001	-0.005	0.006	3.636	2.5

* Наименьшие ван-дер-ваальсовы радиусы (по Бонди) для атомов брома и иода 1.83 и 1.98 Å соответственно [42].

** $E = 0.67G(\mathbf{r})$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [52].

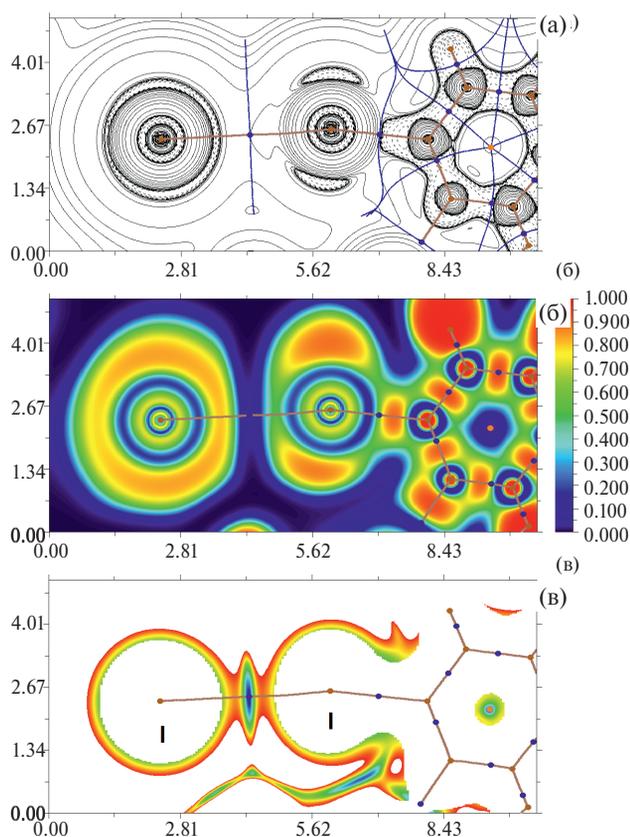


Рис. 4. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока (а), изображения распределения функции локализации электронов (ELF, б) и приведенного градиента электронной плотности (RDG, в), соответствующие нековалентным взаимодействиям I...I в соединении **3**. Критические точки связей (3, -1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3, -3) – светло-коричневым цветом, критические точки цикла (3, +1) – оранжевым цветом. Единицы измерения длины – Å, шкала значений ELF и RDG представлена в атомных единицах.

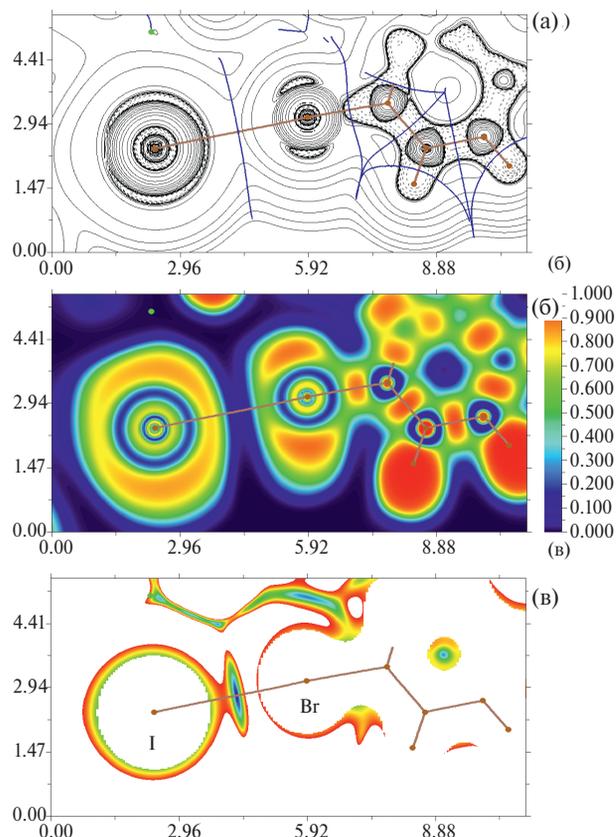


Рис. 5. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока (а), изображения распределения функции локализации электронов (ELF, б) и приведенного градиента электронной плотности (RDG, в), соответствующие нековалентным взаимодействиям I...I в соединении **4**. Критические точки связей (3, -1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3, -3) – светло-коричневым цветом, критические точки цикла (3, +1) – оранжевым цветом. Единицы измерения длины – Å, шкала значений ELF и RDG представлена в атомных единицах.

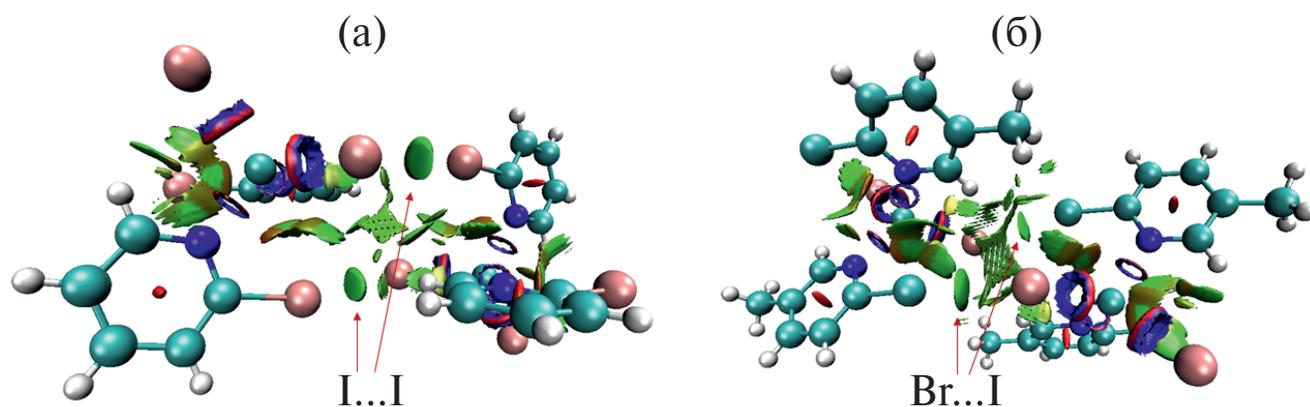


Рис. 6. Визуализация галогенных связей I...I и Br...I в кристаллах **3** (а) и **4** (б) в рамках формализма анализа нековалентных взаимодействий в модельных супрамолекулярных ассоциатах (NCI analysis).

Значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности, суммарной плотности энергии, плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям I...I и Br...I в кристаллах **3** и **4**, вполне типичны для такого рода супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов. Оценочные значения энергии нековалентных взаимодействий I...I и Br...I в кристаллах **3** и **4** варьируются в диапазоне 2.5–3.8 ккал/моль. Соотношение плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям I...I и Br...I в кристаллах **3** и **4**, свидетельствует об отсутствии существенной доли ковалентной компоненты в данных супрамолекулярных контактах. Визуализация галогенных связей I...I и Br...I в кристаллах **3** и **4** в рамках формализма анализа нековалентных взаимодействий в модельных супрамолекулярных ассоциатах (NCI analysis [51]) представлена на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые представители комплексов с галогенированными пиридинами, способные к образованию ГС. Можно предположить, что такие соединения могут быть использованы как строительные блоки для создания более сложных супрамолекулярных ассоциатов на основе ГС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711.
2. Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 10. P. 1607.
3. Novikov A.S., Gushchin A.L. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1325.
4. Bartashevich E.V., Grigoreva E.A., Yushina I.D. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 8. P. 1345.
5. Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 5. P. 1729.
6. Đunović A.B., Veljković D.Ž. // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 39. P. 6915.
7. Lazić A., Trišović N., Radovanović L. et al. // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 3. P. 469.
8. Moradkhani M., Naghipour A., Abbasi Tyula Y. // Comput. Theor. Chem. 2023. V. 1223.
9. Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V. et al. // Chem. A Eur. J. 2020. V. 26. № 34. P. 7692.
10. Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3626.

11. Kryukova M.A., Sapegin A.V., Novikov A.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 5.
12. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616.
13. Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 24. P. 4180.
14. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V. et al. // JACS Au. 2021. V. 1. № 3. P. 354.
15. Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 9. P. 5360.
16. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3.
17. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 2. P. 1136.
18. Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al. // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. № 16. P. 2230.
19. Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 9. P. 3606.
20. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077.
21. Eich A., Köppe R., Roesky P.W. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 9. P. 1292.
22. Bykov A.V., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 3. P. 2201.
23. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572.
24. Hu C., Li Q., Englert U. // CrystEngComm. 2003. V. 5. № 94. P. 519.
25. Wang A., Englert U. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2017. V. 73. № 10. P. 803.
26. Hu C., Kalf I., Englert U. // CrystEngComm. 2007. V. 9. № 7. P. 603.
27. Zordan F., Brammer L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 6. P. 1374.
28. Kokina T.E., Agafontsev A.M., Sizintseva K.D. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 12. P. 2311.
29. Dege N. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 4. P. 563.
30. Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Org. Chem. 2023. V. 59. № 4. P. 597.
31. Keypour H., Abdollahi-Moghadam M., Zeynali H. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1295.
32. Hajari S., Keypour H., Rezaei M.T. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1251.
33. Rezaei M.T., Keypour H., Bayat M. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1224. № 129119.
34. Keypour H., Azizi E., Mahmoudabadi M. et al. // Transition Met. Chem. 2020. V. 45. № 4. P. 227.
35. Aidi M., Keypour H., Shooshtari A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 294.
36. Burlak P.V., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 8. P. 504.
37. Nikiforova S.E., Kubasov A.S., Son A.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 557. № 121654.
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
39. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
40. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
41. Vershinin M.A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 11.
42. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
43. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478.
44. Chai J. Da, Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 44. P. 6615.
45. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. № 15. P. 1965.
46. Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 893.
47. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580.
48. Anisimova T.B., Kinzhalov M.A., Guedes Da Silva M.F.C. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 9. P. 3246.
49. Rozhkov A.V., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 3. P. 554.
50. Melekhova A.A., Novikov A.S., Panikorovskii T. L. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 23. P. 14557.
51. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6498.
52. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1181.

IODIDE COMPLEXES OF Cd(II) WITH 2-HALOGEN-SUBSTITUTED PYRIDINES: STRUCTURES AND FEATURES OF HALOGEN BOND IN SOLID

S. A. Adonin^{a, b, *}, A. S. Novikov^c

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia*

^c*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

**e-mail: adonin@niic.nsc.ru*

Reactions of CdI₂ with 2-chloro (2-ClPy), 2-bromo (2-BrPy), 2-iodo (2-IPy) and 2-bromo-5-methylpyridine (2-Br-5-MePy) led to heteroleptic neutral complexes {[LCdI₂]}_n (L = 2-ClPy (1), 2-BrPy (2)) and [L₂CdI₂] (2-IPy (3), 2-Br-5-MePy (4)); their structures were determined by single crystal X-ray diffractometry. In the structures of 3 and 4, there were found halogen bonds which were examined by DFT calculations.

Keywords: cadmium complexes, N-donor ligands, halogen bond, crystal structure, quantum chemical calculations

УДК 544.016.2+546.7

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМОФОСФАТОМЕТАЛЛАТОВ С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

© 2024 г. Н. С. Лозинский^а, А. Н. Лопанов^б, Я. А. Мороз^{а,*}, Т. М. Пехтерева^а^аИнститут физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко,
ул. Розы Люксембург, 70, Донецк, 283048 Россия^бБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 27.03.2024 г.

Представлены результаты по синтезу и идентификации комплексных соединений гексаметилентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ с вольфрамфосфатометаллатами. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа исследованы процессы и кристаллические продукты термического разложения соединений с общей формулой: $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cat} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{Z} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $n = 10-13$ и установлены схемы их термоллиза. Показано, что аммонийные соли при термоллизе образуют фазы состава $\text{ZO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ или $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ со структурой фосфорвольфрамовой бронзы. Продуктами разложения натриевых солей является смесь фаз со структурами вольфраматов натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Результаты исследований могут быть использованы для прогноза термических превращений и состава продуктов термоллиза аналогичных комплексов ГМТА и вольфрамфосфатометаллатов других $3d$ -элементов.

Ключевые слова: гетерополиоксометаллаты, гексаметилентетрамин, термический анализ, продукты термоллиза, вольфрамовая бронза

DOI: 10.31857/S0044457X24070118, EDN: XNKGJZ

ВВЕДЕНИЕ

Исследователи в области катализа, новых материалов для возобновляемых источников энергии и медицинских препаратов широко применяют гетерополиоксометаллаты [1–11]. Вольфрамфосфатометаллаты и продукты их термоллиза представляют собой перспективные функциональные материалы для получения катализаторов реакций окисления спиртов, алкенов, алканов и других органических соединений [5, 9, 12–17], для эпоксидирования олефинов и гидроксильирования алканов [14], для очистки автомобильного топлива [18, 19], в фото- и электрокаталитических процессах, в том числе для разложения воды и поглощения углекислого газа [20–27], а также для карбонилирования при участии углекислого газа [28, 29], для микроволнового синтеза углеродных наноматериалов [30], для изготовления электродов для различных систем аккумуляторных батарей [7] и композитных электрохимических датчиков [8, 31].

Наиболее высокую активность и селективность в большинстве указанных процессов проявляют комплексы кобальта, никеля, марганца и железа. Высокая биологическая активность гетерополиоксометаллатов и их органических производных позволяет рассматривать их как новый потенциальный лекарственный материал, в том числе для пролонгированной и адресной доставки лекарственных препаратов [32–39].

Известным способом получения металлооксидных наноматериалов является их синтез через промежуточные соединения — прекурсоры — с последующей их термообработкой. В качестве прекурсоров для получения соединений со структурой пирохлора и вольфрамфосфатометаллатов используют гетерополивольфрамфосфатометаллаты с $3d$ -элементами в координационной сфере и их органические производные [40, 41]. Синтезированные таким способом продукты применяют в качестве функциональной части катализаторов, сенсоров, магнитов и других ма-

териалов [42–49]. В то же время сведений о комплексах гетерополиоксометаллатов с лигандом гексаметилентетрамином (ГМТА) нами в литературе не найдено.

В данной работе представлены результаты по синтезу и исследованию термического поведения натриевых и аммонийных солей вольфрамофосфатометаллатов с кобальтом, никелем или цинком и ГМТА во внутренней сфере комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения с общей формулой $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Cat} = \text{Na}^+$, NH_4^+ ; $\text{Z} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} ; $n = 10\text{--}13$, синтезированы взаимодействием водных растворов при температуре 20°C вольфрамофосфатометаллатов и ГМТА. Синтез натриевых и аммонийных солей вольфрамофосфатометаллатов проводили по методикам [50]. Использованные реактивы производства Реахим (Россия) имели квалификацию “ч.”.

Для синтеза $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 3.2 г 11-вольфрамофосфатокобальтата натрия (1.0 ммоль) растворили в 100 мл воды и к полученному раствору добавили 0.14 г ГМТА (1.0 ммоль), растворенного в 10 мл воды. Раствор профильтровали и поместили в чашку Петри для кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы отделили от водного раствора, перекристаллизовали из воды и высушили на воздухе. Выход продукта составил 83% от теоретического.

По аналогичной методике синтезировали комплекс $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в котором вольфрамофосфатокобальтат натрия был заменен эквивалентным количеством вольфрамофосфатокобальтата аммония. Комплексы никеля и цинка получены по аналогичным методикам, в которых вольфрамофосфатокобальтаты были заменены вольфрамофосфатоникелатами или вольфрамофосфатоцинкатами.

Для установления химического состава соединений использовали методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo Thermo Electron Corporation) и гравиметрического анализа (электронные весы WAA 60/160/X Radwag, муфельная печь Instrumental of Laboratory Mod 550-14 Fisher Scientific). Содержание воды определяли высушиванием образцов при температу-

ре 100°C до постоянной массы аналогично [51]. Количество ГМТА для натриевых солей и суммы NH_4^+ и ГМТА для аммонийных солей рассчитывали по разности между убылью массы образцов при прокаливании при температуре 700°C и содержанием в них воды. Доверительный интервал ($\pm\Delta$) с доверительной вероятностью 95% рассчитывали по результатам пяти параллельных измерений.

Вольфрамофосфатометаллаты и продукты их термолитического разложения идентифицировали по электронным спектрам поглощения (спектрофотометр Helios Gamma, Thermo Electron Corporation), ИК-спектрам в таблетках с бромидом калия (инфракрасный спектрометр Bruker Vertex 70) и данным рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0, CuK_α -излучение) в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ со скоростью 1 град/мин. Термогравиметрические исследования проводили на анализаторе “STA 449 F1 Jupiter” одновременно с применением синхронного термического анализа (ДСК) при скорости нагрева образцов 10 град/мин на воздухе, навески образцов 15–20 мг. Электрическое сопротивление продуктов термолитического разложения определяли с помощью измерителя LCR DE–5000 при частоте 1 кГц в таблетках диаметром 7 мм и высотой 5 мм, сформованных под давлением 25 МПа без введения связующих. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре BRUKER AVANCE^{II}/400 в растворе D_2O при 25°C. Дополнительная информация об использованных приборах приведена в табл. S1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Химический состав синтезированных комплексов вольфрамофосфатометаллатов с ГМТА приведен в табл. 1. ИК-спектры соединений $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ аналогичны спектрам других вольфрамофосфатометаллатов 3d-элементов со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама в октаэдре WO_6 замещен на атом 3d-металла, в данном случае кобальта, а также содержат характерные полосы поглощения групп аммония и ГМТА (рис. 1, табл. 1, 2) [40, 41, 52–54]. Электронные спектры поглощения их водных растворов свидетельствуют об октаэдрическом окружении катионов кобальта, входящих в координационную сферу комплексов, что согласуется со структурой аниона Кеггина (рис. 2а), и аналогичны для натрие-

Таблица 1. Химический состав синтезированных комплексных соединений вольфрамфосфатометаллатов кобальта, никеля и цинка с ГМТА

Формула соединения – номер соединения римской цифрой	Найдено ±Δ/вычислено, мас. %						
	Na	NH ₄ ⁺	ГМТА	P	W	H ₂ O	3d-элемент
Na ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co(ГМТА)] · 13H ₂ O – I	3.40 ± 0.18/3.56	–	4.51 ± 0.22/ 4.35	0.98 ± 0.04/0.96	63.01 ± 0.32/62.70	7.15 ± 0.21/7.26	1.88 ± 0.10/1.83
Na ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Ni(ГМТА)] · 13H ₂ O – II	3.51 ± 0.09/3.56	–	4.47 ± 0.17/4.35	0.94 ± 0.05/0.96	62.51 ± 0.26/62.70	7.38 ± 0.13/7.26	1.80 ± 0.12/1.82
Na ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Zn(ГМТА)] · 13H ₂ O – III	3.50 ± 0.32/3.56	–	4.41 ± 0.11/ 4.34	0.95 ± 0.04/0.96	62.23 ± 0.43/62.57	7.42 ± 0.24/7.25	2.00 ± 0.07/2.02
(NH ₄) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co(ГМТА)] · 10H ₂ O – IV	–	7.21 ± 0.33/7.32*	–	1.00 ± 0.03/0.98	64.69 ± 0.506/4.27	5.34 ± 0.50/5.72	1.81 ± 0.18/1.87
(NH ₄) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Ni(ГМТА)] · 10H ₂ O – V	–	7.50 ± 0.46/7.32*	–	0.97 ± 0.04/0.98	64.82 ± 0.52/64.27	5.90 ± 0.28/5.73	1.97 ± 0.17/1.87
(NH ₄) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Zn(ГМТА)] · 10H ₂ O – VI	–	7.62 ± 0.49/7.31*	–	0.96 ± 0.05/0.98	64.31 ± 0.21/64.14	5.45 ± 0.33/5.71	2.01 ± 0.15/2.07

* Сумма NH₄⁺ и ГМТА

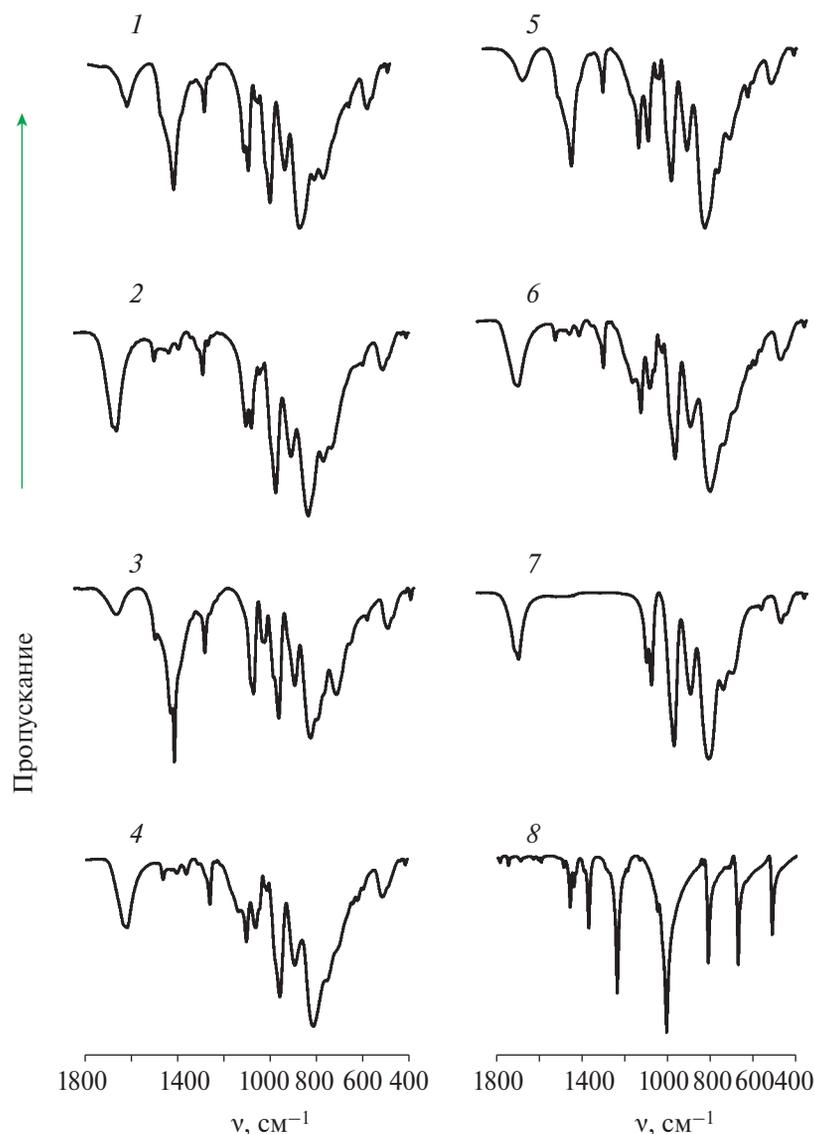


Рис. 1. ИК-спектры вольфрамфосфатометаллатов: 1 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Co(ГМТА)] · 10H₂O; 2 – Na₅[PW₁₁O₃₉Co(ГМТА)] · 13H₂O; 3 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Ni(ГМТА)] · 10H₂O; 4 – Na₅[PW₁₁O₃₉Ni(ГМТА)] · 13H₂O; 5 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Zn(ГМТА)] · 10H₂O; 6 – Na₅[PW₁₁O₃₉Zn(ГМТА)] · 13H₂O; 7 – Na₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)] · 14H₂O; 8 – ГМТА.

Таблица 2. Отнесение частот колебаний и их относительная интенсивность* в ИК-спектрах вольфрамфосфатометаллатов с ГМТА

Номер соединения	Частоты колебаний, см ⁻¹						
	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{NH}_4^+)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{W=O})$	$\nu(\text{W-O-W})$ $\nu(\text{W-O-Z})$
I	1620 ср	—	1464 сл; 1403 сл; 1361 сл	1260 ср; 1239 сл; 1023 сл	1080 ср; 1057 ср	955 с	892 ср; 819 с; 756 ср; 722 ср; 593 сл; 508 сл
II	1624 ср	—	1465 сл; 1403 сл; 1360 сл	1261 ср; 1240 сл; 1023 сл	1082 ср; 1058 ср	955 с	893 ср; 820 с; 757 ср; 721 ср; 592 сл; 510 сл
III	1625 ср	—	1464 сл; 1400 сл; 1360 сл	1263 ср; 1240 сл; 1024 сл	1080 ср; 1058 ср	956 с	895 ср; 820 с; 756 ср; 723 ср; 593 сл; 510 сл
IV	1619 ср	1403 с	1456 сл; 1364 сл; 1312 сл	1260 ср; 1270 сл; 1013 сл	1077 ср; 1055 ср	954 с	885 ср; 820 с; 751 ср; 710 ср; 592 сл; 509 сл
V	1621 ср	1400 с	1455 сл; 1361 сл; 1310 сл	1262 ср; 1271 сл; 1015 сл	1079 ср; 1060 ср	958 с	887 ср; 812 с; 751 ср; 702 ср; 592 сл; 509 сл
VI	1623 ср	1402 с	1457 сл; 1364 сл; 1314 сл	1263 ср; 1270 сл; 1013 сл	1077 ср; 1060 ср	960 с	888 ср; 811 с; 750 ср; 701 ср; 591 сл; 510 сл
VII**	1620 ср	—	—	—	1078 ср; 1057 ср	962 с	891 ср; 816 с; 754 ср; 714 ср; 592 сл; 509 сл
VIII***	—	—	1487 ср; 1457 ср; 1371 ср; 811 с	1238 с; 1006 с; 671 с	—	—	—

* с – пик сильной интенсивности, ср – средней, сл – слабой

VII** – $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

VIII*** – ГМТА

вых и аммонийных солей. В спектрах поглощения растворов вольфрамфосфатокобальтатов присутствуют характерные для октаэдрических комплексов кобальта полосы поглощения с максимумом 538 нм [55]. При этом наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения комплексов при переходе от аквакомплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ к вольфрамфосфатометаллатному комплексу $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ в длинноволновую область спектра [40, 41]. При добавлении к раствору вольфрамфосфатокобальтата раствора ГМТА происходит изменение электронного спектра поглощения: образуются два максимума поглощения 505 и 527 нм (рис. 2а), что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования в данной системе с изменением силы поля лигандов в окружении катионов кобальта. Наиболее вероятным таким процессом может быть присоединение ГМТА к кобальту, входящему во внутреннюю сферу комплекса. Расщепление

пиков в ИК-спектрах синтезированных соединений в области колебаний CH_2 - и CN -групп 1460–1235 см⁻¹, принадлежащих ГМТА (рис. 1), в сравнении с ИК-спектром индивидуально ГМТА подтверждает его участие в процессе комплексообразования [49, 53]. Вольфрамфосфатометаллатные комплексы с ГМТА аналогичного состава не были известны ранее. Предполагаемая структурная формула комплексов представлена на рис. S1.

Воздушно-сухие образцы синтезированных комплексов $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют плохо сформированную кристаллическую структуру и термически не устойчивы. При нагревании $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на воздухе происходит его дегидратация, эндотермический эффект с минимумом при температуре 95°C обусловлен удалением молекул воды, аналогично комплексу $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [50]. В интервале температур 200–600°C происходит

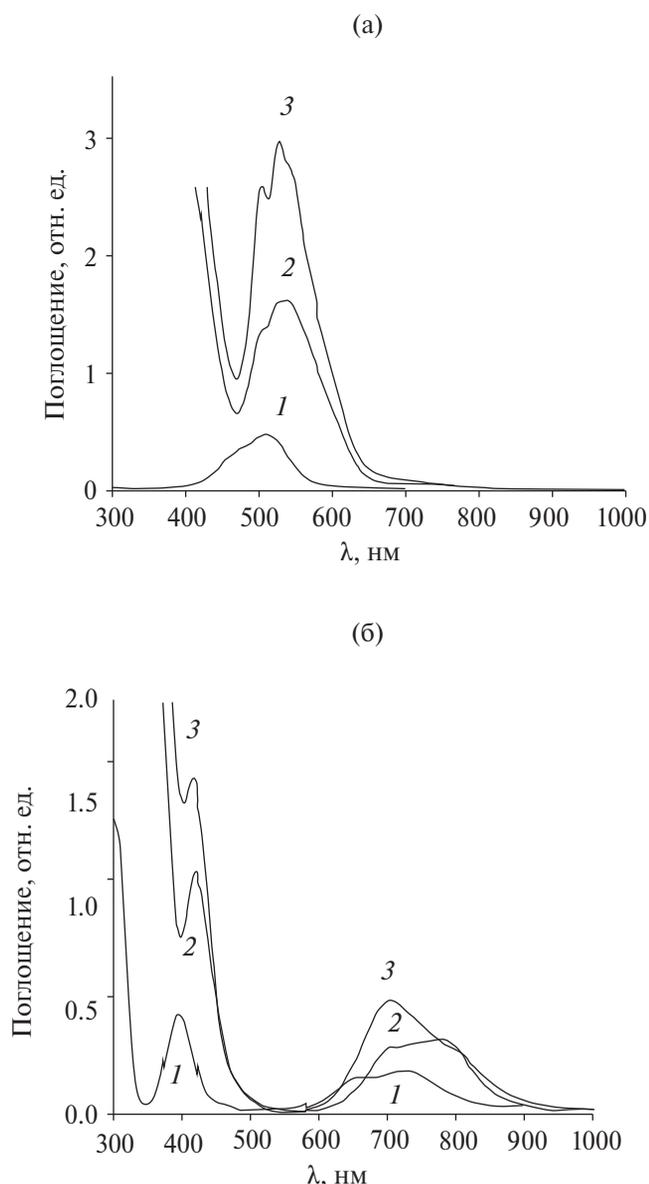


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов комплексов кобальта (а): 1 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 моль/л; 2 – $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 0.03 моль/л; 3 – $\text{Na}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{GMTA})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 0.03 моль/л и комплексов никеля (б): 1 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 моль/л; 2 – $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 0.03 моль/л; 3 – $\text{Na}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{GMTA})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 0.03 моль/л.

удаление групп аммония и разложение органических компонентов комплекса. Разделить эти процессы на отдельные стадии не удалось. По данным термогравиметрического анализа (рис. 3), ИК-спектров и РФА образцов, прокаленных при различных температурах (рис. S3), в интервале 200–450°C происходит частичное удаление групп аммония и GMTA с образова-

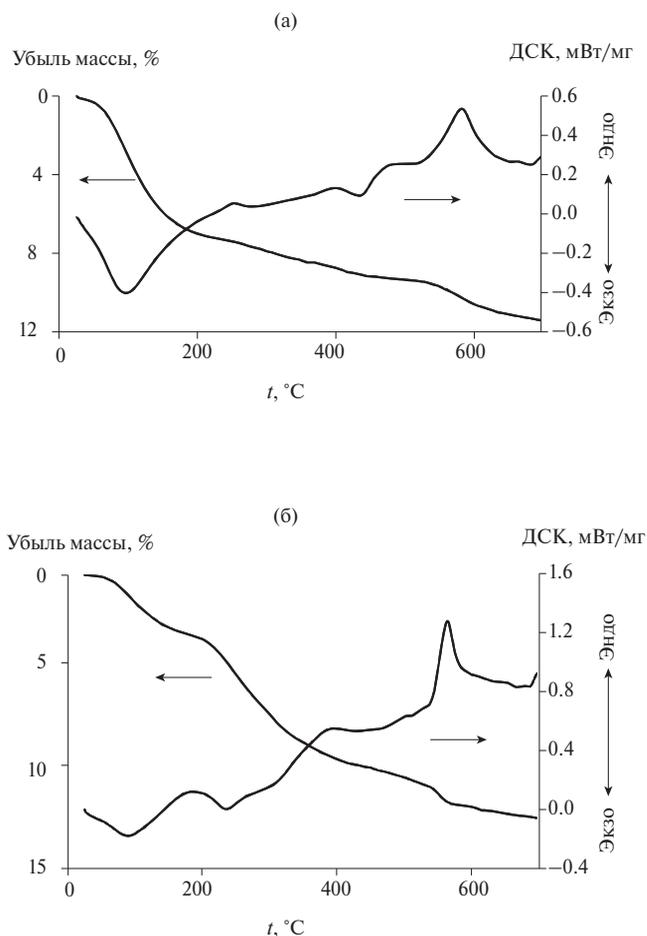


Рис. 3. Кривые термического анализа вольфрамфосфатокобальтатов: а – $\text{Na}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{GMTA})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; б – $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{GMTA})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

нием соединения $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ со структурой аниона Кеггина. Переход дефектной структуры аниона Кеггина $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{5-}$ в завершённую структуру $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ при термолитзе установлен ранее и для других солей вольфрамфосфатометаллатов с 3d-элементами [40, 41, 56]. Повышение температуры нагревания вольфрамфосфатокобальтата до 550–600°C сопровождается дальнейшим удалением групп аммония и разрушением структуры аниона Кеггина. Экзотермический эффект с максимумом при 590°C связан с кристаллизацией конечных продуктов термолитза – фаз состава $\text{CoO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ (рис. 3, табл. 3). По данным РФА, они изоструктурны с соединением $\text{PW}_{12}\text{O}_{38.5}$ (ICDD® PDF® № 00-041-0369) и фосфорвольфрамовой бронзой PW_8O_{26} (ICDD® PDF® № 00-050-0660). Состав фазы $\text{CoO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ можно представить в виде $\text{CoPW}_{11}\text{O}_{36.5}$ или $\text{Co}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ по аналогии с вольфрамовыми бронзами Cat_xWO_3 .

Таблица 3. Результаты термического и рентгенофазового анализа вольфрамфосфатометаллатов с ГМТА

Соединение	Дегидратация		Фазовый состав продуктов термоллиза	
	$t, ^\circ\text{C}$	молей H_2O	$t, ^\circ\text{C}$	состав продуктов термоллиза
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	200	13	600	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	200	13	650	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	200	13	600	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200	10	450	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
			600	$\text{CoO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ фосфорвольфрамовая бронза
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200	10	450	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
			600	$\text{NiO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ фосфорвольфрамовая бронза
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200	10	450	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
			600	$\text{ZnO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ фосфорвольфрамовая бронза

Процессы удаления групп аммония и органических компонентов из вольфрамфосфатометаллатов при прокаливании в муфельной печи в среде аргона сопровождаются восстановлением продуктов термоллиза до вольфрамовой бронзы аналогично тетраметил- и тетраэтиламмониевым солям [41]. Удельное электрическое сопротивление продукта термоллиза аммонийной соли $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, полученного прокаливанием в муфельной печи при 600°C в среде аргона, составляет $1 \times 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а полученного при 600°C на воздухе – $1 \times 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, что подтверждает образование в инертной атмосфере относительно хорошо проводящих электрический ток вольфрамовых бронз. Удельное электрическое сопротивление вольфрамовых бронз щелочных металлов $\text{Na}(\text{K})_x\text{WO}_3$ составляет $0.04\text{--}3 \times 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ [57].

По данным РФА, продуктами термоллиза натриевой соли $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на воздухе является смесь фаз со структурами ди- и тетравольфраматов натрия (рис. S3, табл. 3).

Комплексы $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В спектрах поглощения растворов вольфрамфосфатоникелата и его комплекса с ГМТА в области 400–900 нм присутствуют характерные для октаэдрических комплексов никеля полосы поглощения с максимумами 420, 708, 779 нм и 416, 704, 813 (плечо) нм соответственно (рис. 26) [58]. При этом, как и для комплексов кобальта, наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения в длинноволновую область спектра при переходе от аквакомплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ к вольфрамфосфатометаллатным комплексам $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ и $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})]^{5-}$

(рис. 26). Аналогия их ИК-спектров с комплексами кобальта $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ указывает на одинаковое их строение (рис. 1, табл. 2).

Термические превращения комплексных соединений никеля $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ протекают аналогично комплексам кобальта с образованием фазы со структурой фосфорвольфрамовой бронзы состава $\text{Ni}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ при термоллизе аммонийной соли и ди- и тетравольфрамата натрия при термоллизе натриевой соли (табл. 3, рис. S2).

Комплексы $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Комплексы ГМТА с вольфрамфосфатометаллатом, в отличие от комплексов кобальта и никеля, не имеют полос поглощения в видимой области спектра. Катион цинка Zn^{2+} с электронной конфигурацией $3d^{10}$ не имеет незаполненных электронов, т.е. диамагнитный, что позволяет использовать ЯМР-спектроскопию для изучения процессов комплексообразования. Так, в спектре ЯМР ^1H в D_2O соединения $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ наблюдается сигнал с химическим сдвигом 4.67 м. д., принадлежащий CH_2 -группам, и интенсивный пик при 4.70 м. д., обусловленный остаточным содержанием изотопа ^1H в растворителе D_2O и внесенным навеской кристаллогидрата исследуемого комплекса. Его спектр ЯМР ^{13}C имеет один синглет при 71.2 м. д. В спектре ЯМР ^1H ГМТА в D_2O , зарегистрированного в таких же условиях, кроме пика растворителя при 4.70 м. д. присутствует синглет при 4.56 м. д., принадлежащий CH_2 -группам,

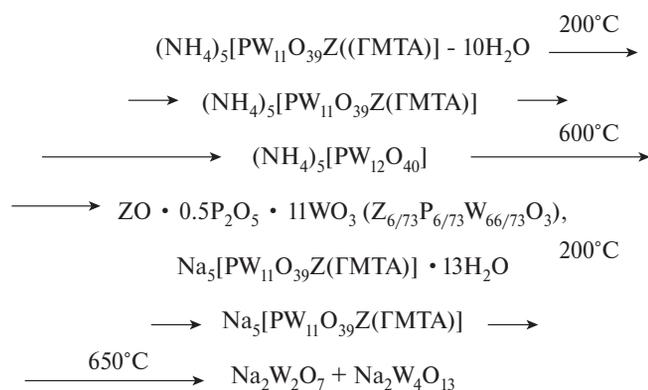


Рис. 4. Схемы термолитической деградации аммонийных и натриевых солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом, никелем, цинком и ГМТА в координационной сфере.

а в спектре ЯМР ^{13}C наблюдается синглет при 71.1 м. д. (рис. S4). Изменение величин химических сдвигов в спектрах ЯМР синтезированного комплекса цинка в сравнении со спектрами чистого ГМТА может указывать на протекание реакции комплексообразования между вольфрамфосфатометаллатом и ГМТА с образованием комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})]^{5-}$. Аналогия их ИК-спектров с комплексами кобальта $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и никеля $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует об их одинаковом строении (рис. 1, табл. 2).

Термические превращения соединений $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ протекают подобно комплексам кобальта и никеля с образованием фазы со структурой фосфорвольфрамовой бронзы состава $\text{Zn}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ при термолитической деградации аммонийной соли и ди- и тетравольфрамата натрия при термолитической деградации натриевой соли (табл. 3, рис. S2).

Процессы, протекающие при нагревании на воздухе аммонийных и натриевых солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом, никелем, цинком и ГМТА в координационной сфере, представлены на рис. 4.

В отличие от рубидиевых и цезиевых солей вольфрамфосфатометаллатов, при термолитической деградации которых образуются соединения со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамфосфатометаллатной бронзы, натриевые соли образуют фазы со структурой поливольфраматов натрия. Установленные схемы термолитической деградации могут быть использованы для прогноза термических превращений

комплексов ГМТА и вольфрамфосфатометаллатов с другими *3d*-элементами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы соединения со структурой анионов Кеггина $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Cat} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{Z} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $n = 10-13$. Вольфрамфосфатометаллатные комплексы с ГМТА аналогичного состава ранее не были известны. Изучены процессы, протекающие при нагревании этих соединений, идентифицированы кристаллические продукты и установлены общие схемы их термолитической деградации. Продуктами термического разложения аммонийных солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом, никелем, цинком и гексаметилентетрамином при 600°C являются фазы состава $\text{ZO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ или $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ ($\text{Z} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) со структурой фосфорвольфрамовой бронзы, а продуктами разложения натриевых солей является смесь фаз со структурами вольфраматов натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Полученные результаты исследований могут быть использованы для прогнозирования процессов и фазового состава продуктов термолитической деградации аналогичных вольфрамфосфатометаллатов *3d*-элементов с ГМТА в координационной сфере комплексов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность руководству БГТУ им. В.Г. Шухова за оказанную помощь в использовании оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова, с применением которого выполнена эта работа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема “Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070118>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roy S., Crans D.C., Parac-Vogt T.N. et al. Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. 224 p.
<https://doi.org/10.3389/978-2-88963-233-6>
- Cameron J.M., Guillemot G., Galambos Th. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 293.
<https://doi.org/10.1039/d1cs00832c>
- Wang W., Chamoreau L.-M., Izzet G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 22. P. 12136.
<https://doi.org/10.1021/jacs.3c01716>
- Iijima J., Naruke H., Suzuki R.X. // ACS Omega. 2023. V. 8. P. 9673.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00711>
- Zhao H., Zhao Ch., Liu Zh. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 32. P. e202303989.
<https://doi.org/10.1002/anie.202303989>
- Savić N.D., Salazar Marcano D.E., Quanten T. et al. // Inorganics 2021. V. 9. P. 22.
<https://doi.org/10.3390/inorganics9040022>
- Wang J., Wang L., Yang Y. et al. // Batteries Supercaps. 2023. V. 6. № 5. P. e202200510.
<https://doi.org/10.1002/batt.202200510>
- Chen Y., Li F., Li Sh. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 135. P. 109084.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109084>
- Churipard S.R., Kanakikodi K.S., Choudhuria J.R. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 35988.
<https://doi.org/10.1039/d0ra07178a>
- Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 679.
<https://doi.org/10.1134/s0036023621050223>
- Lentink S., Marcano D.E.S., Moussawi M.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 31. P. e202303817.
<https://doi.org/10.1002/anie.202303817>
- Kozhevnikov I.V. Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
- Vilanculo C.B., Da Silva M.J., Teixeira M.G. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 7691.
<https://doi.org/10.1039/d0ra00047g>
- Nam W., Yang S., Kim H. // Bull. Korean Chem. Soc. 1997. V. 17. P. 625.
- Da Silva M.J., Da Silva Andrade P.H., Ferreira S.O. et al. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 2516.
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2434-0>
- Castelo B. Vilanculo, Márcio J. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 2813.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ04725E>
- Muñoz M., Greber M., Tayeb K.B. et al. // Green Process. Synt. 2023. V. 12.
<https://doi.org/10.1515/gps-2023-0026>
- Fernandes S., Mirante F., Castro B.D. et al. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 581.
<https://doi.org/10.3390/catal12060581>
- Есева Е.А., Акоюян А.В., Анисимов А.В. и др. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 586.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120050093>
[Eseva E.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V. et al. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 9. P. 979.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120090091>]
- Li J., Triana C.A., Wan W. et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2444.
<https://doi.org/10.1039/d0cs00978d>
- Allmen K., Moré R., Müller R. et al. // Chem. Plus. Chem. 2015. V. 80. P. 1389.
<https://doi.org/10.1002/cplu.201500074>
- Abhik Paul, Subhasis Das Adhikary, Sandhya Kapurwana et al. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. P. 13152.
<https://doi.org/10.1039/d2ta02243e>
- Gu J., Chen W., Shan G.G. et al. // Mater. Today Energy. 2021. V. 21. P. 100760.
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100760>
- Zhu X.H., Liu J.H., Zhao L.L. et al. // Adv. Mater. Res. 2012. V. 476–478. P. 2005.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.476-478.2005>
- Arens J.T., Blasco-Ahicart M., Azmani K et al. // J. Catalys. 2020. V. 389. P. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.006>
- Yingjie H., Chongtai W., Duan Hui D. et al. // Electrochim. Acta. 2011. V. 58. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.099>
- Hamidi H., Shams E., Yadollahi B. et al. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 3495.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.063>
- Cao Y., Chen Q., Shen C. et al. // Molecules. 2019. V. 24. P. 26.
<https://doi.org/10.3390/molecules24112069>
- Zang D., Wang H. // Polyoxometalates. 2022. V. 1. P. 9140006.
<https://doi.org/10.26599/pom.2022.9140006>
- Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Зарутовский А.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 7. С. 1139.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X23070193>
- Veríssimo M.I.S., Evtuguin D.V., Gomes M.T.S.R. // Front. Chem. 2022. V. 10. P. 840657.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.840657>

32. *Pope M.T., Müller A. et al.* Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 412 p.
33. *Prudent R., Moucadet V., Laudet B. et al.* // Chem. Biol. 2008. V. 15. № 7. P. 683.
<https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2008.05.018>
34. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Danilova I.G. et al.* // Nanosyst.-Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 3. P. 318.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349>
35. *Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu. et al.* // Nanosyst.-Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. № 1. P. 81.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112>
36. *Bijelic A., Aureliano M., Rompel A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 2980.
<https://doi.org/10.1002/anie.20180386>
37. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Grzhegorzhevskii K.V. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 301. P. 110910.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110910>
38. *Grzhegorzhevskii K.V., Shevtsev N.S., Abushaeva A.R. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 4. P. 804.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2836-1>
39. *Ostroushko A.A., Gette I.F., Brilliant S.A. et al.* // Nanotechnol. Russ. 2019. V. 14. № 3–4. P. 159.
<https://doi.org/10.1134/S1995078019020101>
40. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 878.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21080224>
[*Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. et al.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 835.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521080069>]
41. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 185.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22020106>
42. *Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 65.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20010146>
43. *Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1061.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20080139>
44. *Asif H.M., Bi R.B., Tariq M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 340.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030025>
45. *Fesik E.V., Buslaeva T.M., Tarasova L.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1558.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100058>
46. *Tan R.X., Wang Q.H., Xiao T.X. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1276.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080161>
47. *Vilanculo C.B., Da Silva M.J.* // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 2813.
<https://doi.org/10.1039/c9nj04725e>
48. *Wu D.-F., Takahashi K., Fujibayashi M. et al.* // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 21280.
<https://doi.org/10.1039/d2ra04119g>
49. *Голубев Д.В., Савинкина Е.В., Аль-Хазраджи А.С.Х. и др.* // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 2. С. 34.
50. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Алемасова Н.В.* // Вестн. ДонНУ. Сер. А. Естественные науки. 2023. № 3. С. 54.
51. *Коренев В.С., Абрамов П.А., Соколов М.Н.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1575.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100324>
52. *Gholamrezaei S., Salavati-Niasari M., Hadadzadeh H. et al.* // High Temp. Mater. Proc. 2016. V. 35. P. 723.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2015-0078>
53. *Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е., Разгоняева Г.А. и др.* // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 10. С. 683.
54. *Saravanakumar M., Chandrasekaran J., Krishnakumar M. et al.* // J. Mol. Struct. 2022. V. 1265. P. 133406.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133406>
55. *Barros Á., Artetxe B., Eletxigerra U. et al.* // Materials. 2023. V. 16. P. 5054.
<https://doi.org/10.3390/ma16145054>
56. *Gamelas J.A., Couto F.A., Trovgo M.C. et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 326. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00597-8)
57. *Дробашева Т.И., Расторопов С.Б.* // Инженерный вестник Дона. 2016. № 2. С. 13.
ivdon.ru/magazine/archive/n2y2016/3576
58. *Mossotti G., Catania F., Perrucci F. et al.* // Chem. Eng. Trans. 2023. V. 99. P. 127.
<https://doi.org/10.3303/cet2399022.2>

SYNTHESIS AND THERMAL TRANSFORMATIONS OF TUNGSTENPHOSPHATEMETALLATE COMPLEXES WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

N. S. Lozinskii^a, A. N. Lopanov^b, Ya .A. Moroz^{a,*}, T. M. Pekhtereva^a

^aLitvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, 283048 Russia

^bShukhov Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

The results of the synthesis and identification of complex compounds of hexamethylenetetramine (CH₂)₆N₄ (HMTA) with tungstenphosphatemetallates are presented. The processes and crystalline products of thermal decomposition of compounds with the general formula: Cat₅[PW₁₁O₃₉Z(HMTA)] · nH₂O, Cat=Na⁺, NH₄⁺; Z=Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺; n = 10–13 and the schemes for their thermolysis were established. It has been shown that ammonium salts during thermolysis form phases of the composition ZO · 0.5P₂O₅ · 11WO₃ or Z_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃ with the structure of phosphotungsten bronze. The decomposition products of sodium salts are a mixture of phases with the structures of sodium tungstates Na₂W₂O₇ and Na₂W₄O₁₃. The research results can be used to predict thermal transformations and the composition of thermolysis products of similar complexes of HMTA and tungstenphosphatemetallates of other 3d-elements.

Keywords: heteropolyoxometalates, hexamethylenetetramine, thermal analysis, thermolysis products, tungsten bronze

ИССЛЕДОВАНИЕ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТОВ НЕОДИМА И СТРОНЦИЯ В ОТСУТСТВИЕ ИОНОВ КАЛИЯ

© 2024 г. Н. Н. Бушуев^а,*, Г. К. Татосян^а^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 14.02.2024 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 27.03.2024 г.

Методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, а также микроскопии исследованы процессы сокристаллизации сульфатов неодима и стронция. Впервые установлена высокая абсорбционная активность кристаллических матриц тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации к изоморфному гетеровалентному включению ионов Nd^{3+} с образованием устойчивых в отсутствие влаги твердых растворов. Определены параметры элементарных ячеек твердых растворов и их структурная близость. Во влажной среде твердые растворы распадаются в течение 6–10 ч с образованием устойчивых малорастворимых индивидуальных соединений $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ромбической модификации SrSO_4 .

Ключевые слова: сульфат стронция, сульфат неодима, твердые растворы, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X24070129, **EDN:** XNKEZX

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и исследование соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе сульфатов неодима, имеют большое значение в химии и технологии изготовления материалов электроники, лазеров, специальной керамики, квантовых генераторов и магнитных материалов [1–8].

В работе [9] исследована сокристаллизация сульфатов неодима и стронция в присутствии сульфатов калия в рамках исследования модельной бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в которой установлено существование широкой области твердого раствора изоструктурных тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P3_121$) в концентрационной области 0–80 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Стабилизация структуры полученных образцов твердого раствора объясняется гетеровалентным замещением двух ионов Sr^{2+} на ионы Nd^{3+} и K^+ . Аналогичное существование широкой области твердого раствора на основе тригональных модификаций $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ установлено и в системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [10]. В работе [11] исследована безводная бинарная система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ при температуре

>600°C, в которой установлено существование широкой области твердых растворов в концентрационном интервале 30–100 мол. % SrSO_4 на основе безводной ромбической модификации SrSO_4 (пр. гр. $Pnma$). В работе [12] приведены результаты синтеза и стабилизации тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В работах [9–12] отмечено активное участие ионов K^+ в образовании твердых растворов за счет гетеровалентного замещения по схеме: $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ln}^{3+}$.

В работах [13, 14] исследовано соосаждение РЗЭ в системах трех гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов и отмечено положительное влияние щелочных металлов, в том числе калия, на процесс их совместной сокристаллизации. В работах [15–18] изучено влияние на совместную кристаллизацию двойных сульфатов калия и церия с сульфатом стронция и отмечено положительное влияние ионов K^+ и неспособность, в частности кристаллической матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, к захвату РЗЭ в отсутствие ионов калия. Следует отметить, что в работах [13–18] не были определены параметры элементарных ячеек кристаллических фаз, а также не рассматривалась роль кристаллической матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ или

ее обезвоженной формы в процессе абсорбции РЗЭ.

Полугидрат сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен полугидрату сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, но, в отличие от него, может существовать на воздухе не более 2 ч. Впервые $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ был получен в работе [19], где приведены параметры его тригональной элементарной ячейки: $a = 7.178$, $c = 6.589$ Å. В работе [20] приведены сведения о возможности синтеза обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.920$, $b = 7.150$, $c = 6.613$ Å, $\beta = 102.68^\circ$ в процессе длительной сушки тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Моноклинная модификация может существовать длительное время в отсутствие влаги. Процесс кристаллизации ромбической безводной модификации SrSO_4 с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.362$, $b = 5.352$, $c = 6.872$ Å, (пр. гр. *Pnma*) протекает из водных растворов достаточно медленно и сложно через стадию гелеобразной массы с высокоразвитой внутренней поверхностью. Кристаллизация проходит через промежуточную стадию образования $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая распадается в течение 2 ч с образованием обезвоженной и устойчивой ромбической модификации SrSO_4 . Процесс кристаллизации неустойчивых модификаций $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и его обезвоженной формы достаточно сложен и скоротечен, что является основной причиной, препятствующей исследованию абсорбционной активности их кристаллических матриц к захвату РЗЭ. Кристаллизация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ недостаточно изучена и представляет собой сложный многоступенчатый процесс. В качестве стабилизатора структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ иногда используют растворы высокодисперсных силикагелей [21, 22].

Цель настоящей работы – исследование абсорбции ионов Nd^{3+} кристаллической матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в отсутствие стабилизирующего влияния ионов щелочного металла K^+ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовали 2 М растворы хлоридов неодима NdCl_3 и стронция SrCl_2 , приготовленные из $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.”. Растворы хлоридов неодима и стронция смешивали в мольных отношениях с шагом 10 мол. %. В отличие от ра-

боты [9], растворы готовили без внесения в них растворов хлорида калия. В полученные растворы вносили расчетные количества 2 М раствора серной кислоты. После 30 мин тщательного перемешивания из соответствующих образцов отбирали небольшое количество сульфатных осадков, необходимое для проведения анализов. Отобранные образцы промывали небольшим количеством этилового спирта для удаления следов HCl и влаги. Полученные осадки помещали в эксикатор и через 15–20 мин подвергали рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу. Оставшееся количество сульфатных взвесей и жидких фаз соответствующих составов оставляли на 2–3 нед., после чего их также подвергали рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу для контроля изменения фазового состава осадков.

Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL Equinix 100 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение), а элементный состав контролировали с использованием спектрометра EDX-7000. Рентгенографическое определение параметров элементарных ячеек полученных сульфатных осадков проводили с помощью фокусирующей камеры – монохроматора G-670 Huber ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерений $2\theta 0.005^\circ$) с использованием программного обеспечения комплекса Win-Pow Version 220.2006 фирмы Stoe. Точность определения параметров элементарных ячеек составляла 0.002 Å. Фазовый состав контролировали методом индифференцирования дифракционных линий соответствующих соединений в исследуемой псевдобинарной сульфатной системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 0.5$.

В табл. 1 представлен исходный состав хлоридных растворов и полученных сульфатных осадков, отобранных через 30 мин после перемешивания и сушки в эксикаторе, содержащем P_2O_5 в качестве осушителя от оставшейся влаги. Видно, что фазовый состав образца **1** представлен чистой фазой $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а образец **11** – чистой фазой нерастворимой ромбической модификации SrSO_4 . В образцах **2**, **3** присутствует основная фаза твердого раствора сульфатов неодима и стронция на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в образцах **7–10** – основная фаза твердого раствора сульфатов неодима и стронция на основе моноклинной модификации SrSO_4 . В образцах **4–6** одновременно присутствуют две фазы: первая представлена твер-

Таблица 1. Исходный состав хлоридных растворов и фазовый состав полученных сульфатных осадков

№ образца	Исходный состав хлоридных растворов, мол. %		Фазовый состав сульфатных осадков, мол. %
	NdCl ₃	SrCl ₂	
1	100	0	100 Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O
2	90	10	95 тв. р-р SrSO ₄ · 0.5H ₂ O
3	80	20	95 тв. р-р SrSO ₄ · 0.5H ₂ O
4	70	30	85 тв. р-р SrSO ₄ · 0.5H ₂ O + 10 тв. р-р SrSO ₄ мон.
5	60	40	60 тв. р-р SrSO ₄ мон. + 30 тв. р-р SrSO ₄ · 0.5H ₂ O
6	50	50	80 тв. р-р SrSO ₄ мон. + 15 тв. р-р SrSO ₄ · 0.5H ₂ O
7	40	60	95 тв. р-р SrSO ₄ мон.
8	30	70	95 тв. р-р SrSO ₄ мон.
9	20	80	95 тв. р-р SrSO ₄ мон.
10	10	90	100 тв. р-р SrSO ₄ мон.
11	0	100	100 SrSO ₄ ромб.

дым раствором сульфатов неодима и стронция на основе структуры тригональной модификации SrSO₄ · 0.5H₂O, вторая – твердым раствором на основе структуры моноклинной модификации SrSO₄. Следует отметить, что в образцах **2–10** присутствует 1–5 мол. % Nd₂(SO₄)₃ · 8H₂O, что объясняется неустойчивостью твердых растворов сульфатов на основе тригональной модификации SrSO₄ · 0.5H₂O или моноклинной модификации SrSO₄. Через 6–10 ч процесс разложения полученных осадков твердых растворов на основе SrSO₄ · 0.5H₂O и моноклинной модификации SrSO₄ в присутствии водных растворов HCl ускоряется и практически завершается полным расслоением с образованием твердых индивидуальных фаз Nd₂(SO₄)₃ · 8H₂O и устойчивой безводной ромбической модификации SrSO₄.

Результаты рентгеноспектрального элементного анализа состава всех полученных образцов системы Nd₂(SO₄)₃ · 8H₂O–SrSO₄ согласуются с данными рентгенофазового анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, кристаллизация образца **11** в отсутствие ионов неодима приводит к образованию хорошо известной устойчивой безводной ромбической модификации SrSO₄. Получение кристаллогидратной тригональной модификации SrSO₄ · 0.5H₂O из водных растворов требует участия щелочного металла в виде хлорида, как было показано в работах [12, 19], и последующей стабилизации его структуры за счет гетеровалентного замещения двух ионов стронция на ионы калия и лантаноида [9, 19]. В условиях эксперимента нам не удалось полу-

чить для образца **11** обезвоженную неустойчивую моноклинную модификацию SrSO₄, не содержащую ионы Nd (т.е. без предварительного синтеза тригональной модификации SrSO₄ · 0.5H₂O). В работе [20] обезвоженная моноклинная модификация SrSO₄ была получена по специальной методике из предварительно синтезированной тригональной модификации SrSO₄ · 0.5H₂O в результате длительной сушки и обезвоживания в эксикаторе в течение нескольких суток. Согласно [20], обезвоженная моноклинная модификация может существовать достаточно длительное время при отсутствии влаги. Нами установлено, что образцы твердых растворов SrSO₄ · 0.5H₂O и моноклинной модификации SrSO₄, содержащие ионы Nd, отобранные после 15–30 мин кристаллизации в жидкой фазе и высушенные в эксикаторе, также сохраняют свою устойчивость в отсутствие влаги. Как уже отмечалось, оставленные в жидкой водной фазе образцы твердых растворов SrSO₄ · 0.5H₂O и моноклинной модификации SrSO₄, содержащие ионы Nd, подвергаются полному разложению через 6–10 ч с образованием устойчивых соединений Nd₂(SO₄)₃ · 8H₂O и ромбической модификации SrSO₄.

В табл. 2 приведены параметры элементарных ячеек соединений Nd₂(SO₄)₃ · 8H₂O [23] и ромбической модификации SrSO₄ [12]. Определенные нами параметры элементарных ячеек твердых растворов промежуточных фаз на основе SrSO₄ · 0.5H₂O и моноклинной модификации SrSO₄ в исследуемой системе Nd₂(SO₄)₃ · 8H₂O–SrSO₄ очень близки к параметрам элементарных ячеек SrSO₄ · 0.5H₂O [9, 12] и моноклинной модификации SrSO₄ [20].

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек соединений, образующихся в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$

Параметр	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Твердый раствор на основе тригон. $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Твердый раствор на основе монокл. SrSO_4	SrSO_4 ромб.
$a, \text{Å}$	13.64	7.1805(11)	6.9023(16)	8.362(1)
$b, \text{Å}$	6.825	6.5936(8)	7.1544(16)	5.352(1)
$c, \text{Å}$	13.38	—	6.6142(13)	6.872(1)
$\beta, \text{град}$	102.70	—	102.75	—
$V, \text{Å}^3$	1669.91	294.42	318.56 ³	307.6(1)

Из табл. 2 следует, что наибольшей структурной близостью характеризуются тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженная моноклинная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Об этом свидетельствует близость параметров $a = 7.1805(11)$ и $c = 6.5936(8)$ Å тригональной элементарной ячейки $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и параметров $b = 7.1544(16)$ и $c = 6.6142(13)$ Å моноклинной элементарной ячейки SrSO_4 . При этом угол тригональной ячейки 120° претерпевает моноклинное искажение и уменьшается до $\beta = 102.75^\circ$. В работе [9] отмечена высокая абсорбционная способность тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к ионам Nd с образованием широкой области твердых растворов вследствие изоструктурности тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Структурная близость моноклинной модификации SrSO_4 и тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ предполагает и высокую абсорбционную способность моноклинной модификации к абсорбции ионов Nd в присутствии ионов калия. Нами впервые установлена высокая абсорбционная способность $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 без участия ионов K^+ в результате гетеровалентного замещения трех ионов Sr^{2+} на два иона Nd^{3+} с образованием вакансий в катионной подрешетке твердого раствора. Наличие большого количества вакансий в водных растворах без стабилизирующего влияния ионов калия приводит к неустойчивости твердых растворов и последующему их распаду с образованием термодинамически более устойчивой безводной ромбической модификации SrSO_4 и кристаллогидрата $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Не менее интересной особенностью является и структурная близость соединений $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 . Об этом свидетельствует практически одинаковый угол $\beta = 102.70^\circ$ для $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\beta = 102.75^\circ$ для моноклинной модификации SrSO_4 . Если уменьшить пара-

метр a элементарной ячейки $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 2 раза ($13.64 : 2 = 6.820$ Å), то получим параметр $b = 6.825$ Å. Близость этих параметров предполагает моноклинное искажение исходной тригональной модели $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, как это наблюдается при обезвоживании тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и получении моноклинной модификации SrSO_4 .

Гетеровалентное замещение ионов Sr^{2+} на ионы Nd^{3+} в катионной подрешетке твердых растворов сульфатов стронция и неодима носит очень сложный характер и сопровождается образованием большого количества вакансий. Образующиеся осадки твердых растворов могут быть получены на ранней стадии кристаллизации, не превышающей 15–30 мин после фильтрации и удаления влаги. Если процесс совместной кристаллизации проводить более длительное время, то процесс разрушения твердых растворов в жидкой фазе завершится через 6–10 ч образованием достаточно крупных малорастворимых кристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. На рис. 1 при-

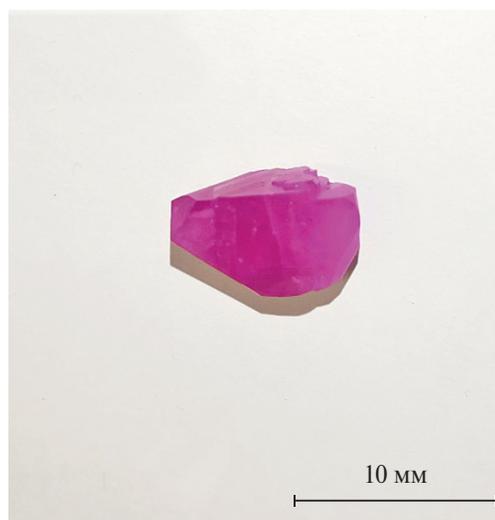


Рис. 1. Фотография кристалла $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученного в результате абсорбции матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ или ее обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 .

ведена фотография кристалла $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с характерной огранкой 0.5–1 см. Монокристалл $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получен в результате медленной кристаллизации в течение 2–3 нед.

Параметры элементарных ячеек твердого раствора сульфата неодима и стронция на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащей 0.5 моль H_2O , практически не изменяют своих величин во всем концентрационном интервале (от 100 до 50 мол. %) исходных количеств хлоридов неодима и стронция с последующей их трансформацией в сульфатную форму в течение 30 мин (табл. 1). Индицирование линий рентгенограммы (фактор достоверности индицирования $R_{30} = 88.9$) образца **2** твердого раствора, содержащего 90 ат. % Nd и 10 ат. % Sr, приведено в табл. S1. Параметры тригональной элементарной ячейки образца **2**: $a = 7.1805(11)$, $c = 6.5936(8)$ Å, $V = 294.42(8)$ Å³. Образец **2** представлен основной фазой твердого раствора на основе $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и содержит до 3–5% примеси $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с указанием экспериментальных и литературных [23] значений d , Å для $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарных ячеек твердого раствора сульфата неодима и стронция на основе моноклинной модификации SrSO_4 , существующего в концентрационном интервале 70–0 мол. % исходных хлоридов неодима и стронция с последующей их трансформацией в течение 30 мин в сульфатную форму, практически не изменяют своих значений и не содержат кристаллогидратную воду. Индицирование (фактор достоверности индицирования $R_{30} = 25.3$) рентгенограммы образца **10** твердого раствора, содержащего 10 ат. % Nd и 90 ат. % Sr (табл. S2), показало, что он практически не содержит примесную фазу $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (<1 мол. %). Параметры моноклинной элементарной ячейки образца **10**: $a = 6.9023(16)$, $b = 7.1544(16)$, $c = 6.6142(13)$ Å, $\beta = 102.756(13)^\circ$, $V = 318.56(16)$ Å³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования впервые установлена высокая абсорбционная способность кристаллических матриц тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 к захвату ионов Nd^{3+} без участия ионов K^+ с образованием широкой области твердых растворов в псевдобинарной системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – SrSO_4 . Об-

разование широкой области твердых растворов объясняется структурной близостью полугидрата сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и его обезвоженной модификации SrSO_4 , с одной стороны, и кристаллогидрата $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – с другой. Гетеровалентное замещение без участия ионов калия в катионной подрешетке трех ионов Sr^{2+} на два иона Nd^{3+} сопровождается образованием большого количества вакансий. Это приводит к термодинамической неустойчивости твердых растворов и их последующему распаду в течение нескольких дней с образованием достаточно крупных малорастворимых монокристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и мелких кристалликов ромбической модификации SrSO_4 . Ранее в работе [9] отмечено положительное стабилизирующее влияние ионов K^+ вследствие среднеарифметической близости ионных радиусов K^+ (1.39 Å) и Nd^{3+} (1.01 Å), замещаемых на ионы Sr^{2+} (1.20 Å) [24]. В представленной работе нами получены сведения о возможности абсорбции и последующей десорбции редкоземельных элементов без участия ионов K^+ , что значительно упрощает процесс получения и отделения чистых сульфатов РЗЭ.

Полученные кристаллы $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ легко отделяются от фазы ромбической модификации SrSO_4 . Высокая абсорбционная способность кристаллических матриц $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 к изоморфному захвату ионов неодима на ранней стадии кристаллизации в течение 30 мин имеет важное научное и практическое значение в разработке технологии получения сульфатных концентратов редкоземельных элементов, не содержащих щелочные металлы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070129>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiustel T., Nikol Y., Ronda C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 3084.
2. *Kuzmina N.P., Eliseeva S.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. P. 73.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606010141>

3. Новикова Г.Я., Моргалюк В.П., Янович Е.А. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1054. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080183>
4. Buyer C., Ensling D., Shlind J. // Crystals. 2021. V. 11. № 6. P. 513. <https://doi.org/10.3390/cryst11060575>
5. Feldmann C., Justel T., Ronda C. // Adv. Funct. Mater. 2003. V. 13. P. 511.
6. Kazmierczak C., Hening A. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 9. P. 2087. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.024>
7. Исхакова Л.Д., Плющев В.Е. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 9. С. 2526.
8. Ishakova L.D., Gasanov Y.M., Trunov V.R. // J. Struct. Chem. 1988. V. 29. P. 242. <https://doi.org/10.1007/BF00747987>
9. Бушуев Н.Н., Татосян Г.К. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1478. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2360038X>
10. Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Егорова А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 382. <https://doi.org/10.31857/S00444457X21030041>
11. Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Плотко И.И. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1202. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22100050>
12. Бушуев Н.Н., Сысоев А.А., Великодный Ю.А. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 463. <http://doi.org/10.31857/S0044457X22601675>
13. Бобрик В.М. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 7. С. 1262.
14. Бобрик В.М. // Радиохимия. 1977. № 5. С. 606.
15. Тобелко К.И., Цизин Г.И., Малофеева Г.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 4. С. 889.
16. Цизин Г.И., Тобелко К.И., Малофеева Г.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 9. С. 2256.
17. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко Л.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 3. С. 389.
18. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко Е.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 11. С. 1962.
19. Takahashi Satoshi, Seki Masanobu, Setoyama Katsumi // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 2219. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
20. Takahashi S. Kougakin Universit. Japan. Private communication. 1993.
21. Carlos M.Pina, Alvaro Tamayo // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 92. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.018>
22. Lauer A.R., Hellmann R., Montes-Hernandez G. et al. // J. Chem. Phys. 2023. V. 158. P. 054501. <https://doi.org/10.1063/S.0136870>
23. Bartl H., Rodek E. // Z. Kristallogr. 1983. V. 162. P. 13.
24. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. 1969. V. 25. P. 925. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>

STUDY OF CO-CRYSTALLIZATION OF NEODYMIUM AND STRONTIUM SULPHATES IN THE ABSENCE OF POTASSIUM IONS

N. N. Bushuev^{a,*}, G. K. Tatosyan^a

^aMendeleev Russian Technical University, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: bushuev.n.n@muctr.ru

The processes of co-crystallization of neodymium and strontium sulfates have been studied using X-ray phase, X-ray spectral analyses and microscopy. For the first time, high absorption activity of crystal matrices of trigonal modification $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and its dehydrated monoclinic modification SrSO_4 to isomorphic heterovalent inclusion of Nd^{3+} ions with the formation of moisture-resistant solid solutions were established. The parameters of the elementary cells of solid solutions and their structural proximity are determined. In a humid environment, solid solutions decompose within 6–10 hours to form stable poorly soluble individual compounds $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and rhombic modification SrSO_4 .

Keywords: strontium sulfate, neodymium sulfate, solid solutions, crystallization

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄

© 2024 г. А. А. Матвеев^а, М. А. Сухаренко^{а, *}, И. К. Гаркушин^а

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

*e-mail: matveeva.97@mai.ru

Поступила в редакцию 22.02.2024 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 27.03.2024 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование четырехкомпонентной системы NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄. Система разбивается стабильным секущим треугольником и квадратом на стабильные тетраэдр, пятивершинник и шестивершинник. Для стабильных элементов древа фаз выполнен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз с учетом элементов ограничения, в которых одновременно присутствуют молибдат и вольфрамат натрия и соединения Na₃ClMoO₄, Na₃ClWO₄, Na₃FWO₄, Na₃FMoO₄, образующие непрерывные ряды твердых растворов: Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄. Методом дифференциального термического анализа экспериментально изучены фазовые равновесия в стабильном тетраэдре NaF–NaCl–D₃–D₄. Установлено отсутствие в тетраэдре точек невариантных равновесий и показана устойчивость непрерывных рядов твердых растворов. Определены температура плавления и состав сплава, отвечающего точке, лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики E₂ и E₄. Описаны фазовые реакции для различных элементов тетраэдра составов четырехкомпонентной системы.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые равновесия, фазовые диаграммы, непрерывный ряд твердых растворов, дифференциальный термический анализ

DOI: 10.31857/S0044457X24070134, EDN: XNIOPG

ВВЕДЕНИЕ

Многие материалы представляют собой смеси, состоящие из нескольких компонентов. Компонентами смесей могут быть металлы [1–3], соли [4–10], оксиды металлов [11, 12], органические соединения [13–16]. При этом роль фазовых диаграмм крайне важна для понимания характера взаимодействия между компонентами системы. В настоящее время изучению фазовых диаграмм с участием молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, получению двойных соединений и исследованию их свойств посвящено множество работ [17–22]. В том числе уделено большое внимание именно изучению систем с непрерывными рядами твердых растворов (НРТР) между однотипными исходными молибдатами и вольфраматами и соединениями на их основе [21–32]. Тем не менее фазовые равновесия в некоторых системах на основе галогенидов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов остаются недостаточно хорошо изученными.

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в стабильном тетраэдре NaF–NaCl–Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄ четырехкомпонентной системы NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄, подтверждение древа фаз, выявление смесей для растворения тугоплавких молибдатов, вольфраматов щелочноземельных металлов и возможного электрохимического получения молибден-вольфрамовых сплавов из расплавов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Четырехкомпонентная система NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ состоит из четырех индивидуальных веществ, термические и термодинамические свойства которых даны в описании стабильного треугольника NaF–Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄ [33]. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ приведена на рис. 1. Четырехкомпонентная система включает шесть элементов ограничения, из них система NaF–NaCl имеет эвтектический характер плавления, в системах

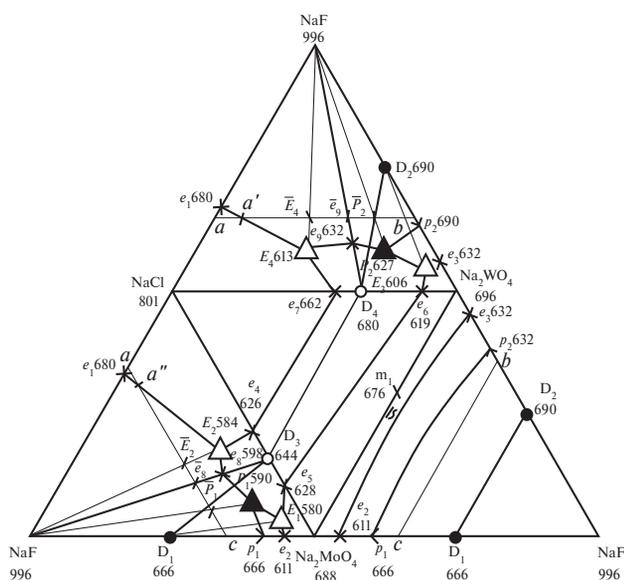


Рис. 1. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

$\text{NaF-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaF-Na}_2\text{WO}_4$ образуются соединения $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$ (D_1) и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ (D_2) инконгруэнтного типа плавления, а в системах $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ – соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ (D_3) и Na_3ClWO_4 (D_4) конгруэнтного типа плавления. В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ образуется НРТП с минимумом. Из четырех тройных систем ограничения в двух системах ($\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$) образуются НРТП, а в двух других ($\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$) – тройные эвтектики и перитектики.

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной системы $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ геометрическим методом и древо фаз приведены в работе [33]. На основании древа фаз выполнен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. Молибдат и вольфрамат натрия, а также соединения на их основе вследствие близости значений ионных радиусов (3.78 и 3.79 Å соответственно) [21] после расплавления и кристаллизации образуют НРТП $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Благодаря этому в стабильных и секущих элементах древа фаз возможны два варианта прогноза числа и состава кристаллизующихся фаз.

1. В случае устойчивости НРТП на основе молибдата и вольфрамата натрия, а также их соединений возможна кристаллизация следующих фаз: в стабильном секущем треугольнике

$\text{NaF-D}_3\text{-D}_4\text{-NaF}$ НРТП $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ [33], в стабильном секущем четырехугольнике $D_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и НРТП $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, в стабильном тетраэдре $\text{NaF-NaCl-D}_3\text{-D}_4\text{-NaF}$ NaCl и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, в стабильном пятивершиннике $\text{NaF-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4\text{-NaF}$ $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, в стабильном шестивершиннике $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

2. В случае распада НРТП на основе молибдата и вольфрамата натрия возможна кристаллизация следующих фаз: в стабильном секущем треугольнике $\text{NaF-D}_3\text{-D}_4$ фторида натрия и ограниченных твердых растворов (ОТР) на основе соединений D_3 и D_4 ; в секущем стабильном четырехугольнике $D_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ ОТР на основе соединений D_1 и D_2 , D_3 и D_4 ; в стабильном тетраэдре $\text{NaF-NaCl-D}_3\text{-D}_4$ фторида натрия, хлорида натрия, ОТР на основе соединений D_3 и D_4 ; в стабильном пятивершиннике $\text{NaF-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ фторида натрия и ОТР на основе соединений D_1 , D_2 , D_3 , D_4 ; в стабильном шестивершиннике $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ ОТР на основе молибдата и вольфрамата натрия, ОТР на основе соединений D_1 и D_2 , D_3 и D_4 .

С учетом того, что в стабильном треугольнике $\text{NaF-D}_3\text{-D}_4$ методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа установлены только две фазы – NaF и ОТР $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, а также данных [18, 19] в четырехкомпонентной системе бинарные твердые растворы между однотипными исходными веществами и двойными соединениями также будут устойчивы. Следовательно, чтобы подтвердить отсутствие точек невариантных равновесий в четырехкомпонентной системе $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, помимо изученного стабильного секущего треугольника $\text{NaF-D}_3\text{-D}_4$ достаточно исследовать один из стабильных элементов древа фаз – тетраэдр $\text{NaF-NaCl-D}_3\text{-D}_4$, пятивершинник $\text{NaF-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ или шестивершинник $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ [18, 19, 33].

Приведем имеющиеся в литературе данные по элементам ограничения четырехкомпонентной системы. Сведения об исходных компонентах приведены в работах [33–35], температура плавления – на развертке граневых элементов. Смеси всех веществ выражены в молярных концентрациях эквивалентов. Данные по координатам то-

чек невариантных равновесий двух- и трехкомпонентных систем [36–38] приведены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование фазовых равновесий проводили с помощью ДТА по методике [33]. В работе использовали следующие реактивы: NaF “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), NaCl “х. ч.” (99.9 мас. %), Na₂WO₄ “ч. д. а.” (99.5 мас. %), Na₂MoO₄ “ч. д. а.” (99.5 мас. %). Составы всех смесей, представленные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалента.

Исследование стабильного треугольника NaF–D₃–D₄ четырехкомпонентной системы NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ методами ДТА и РФА приведено в работе [33]. Установлена стабильность НРТР Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и наличие в треугольнике двух твердых фаз – NaF и Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄.

Для экспериментального изучения стабильного тетраэдра NaF–NaCl–D₃–D₄ четырехкомпонентной системы в соответствии с правилами проекционно-термографического метода [20, 21] в объеме кристаллизации фторида натрия (частично у вершины *a* в объеме хлорида натрия) было выбрано двумерное политермическое сечение *abc* (*a* [30% NaF + 70% NaCl], *b* [30% NaF + 70% Na₂WO₄], *c* [30% NaF + 70% Na₂MoO₄]), на стороны которого из полюсов кристаллизации нанесены проекции тройных точек невариантных равновесий (рис. 2). В данном

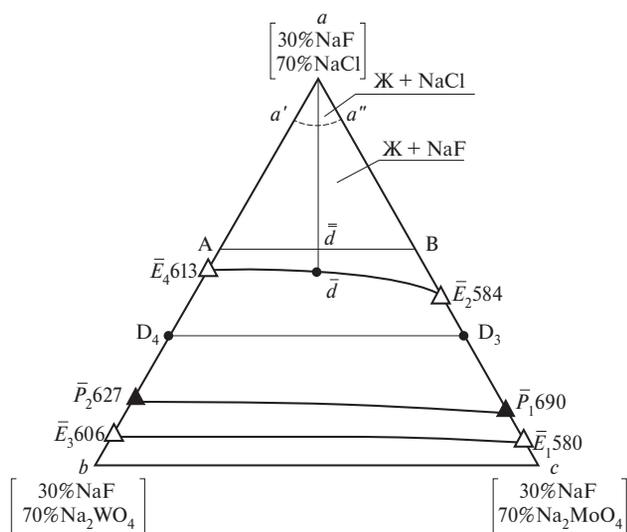


Рис. 2. Концентрационная проекция политермического сечения *abc*.

сечении был изучен одномерный политермический разрез АВ (А [55% *a* + 45% *b*], В [55% *a* + 45% *c*]) (рис. 3). В результате исследования политермических разрезов *a*→*d*→*d* (*d* – проекция точки *d* на разрез АВ из вершины *a*, *d* – проекция точки *d* на моновариантной кривой *E₄E₂* в сечении *abc* (рис. 2) из вершины NaF тетраэдра (рис. 4)) и NaF→*d*→*d* (рис. 5) выявлены

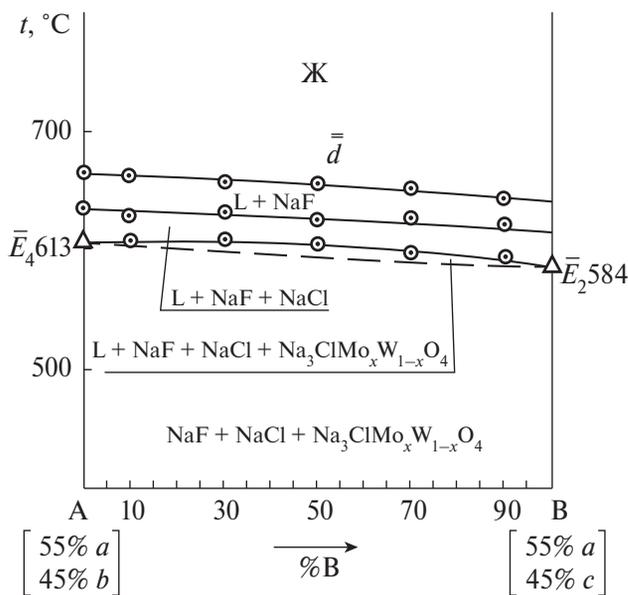


Рис. 3. *T*-*x*-диаграмма разреза АВ.

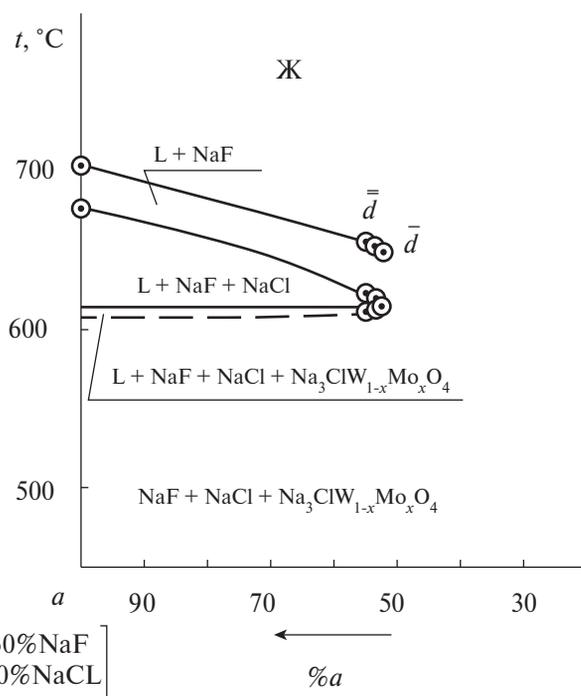


Рис. 4. *T*-*x*-диаграмма разреза [NaF (30%) + NaCl (70%)]→*d*→*d*.

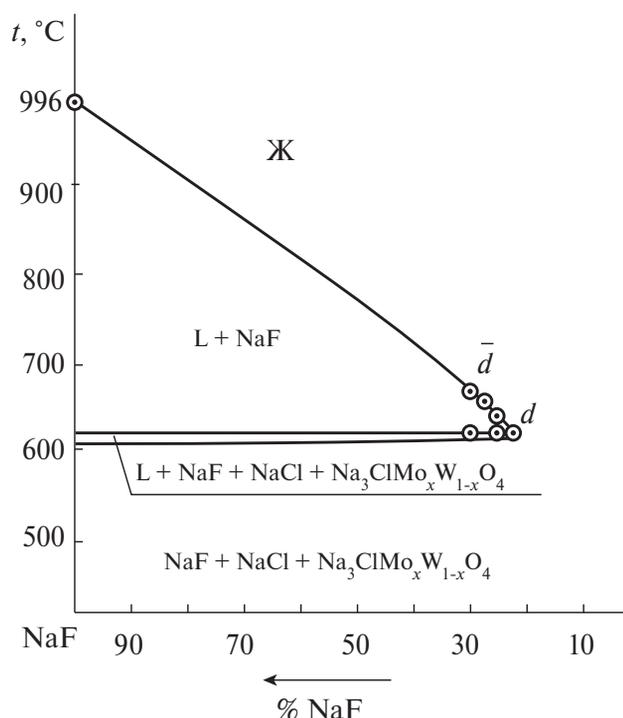


Рис. 5. T - x -диаграмма разреза $\text{NaF} \rightarrow \bar{d} \rightarrow d$.

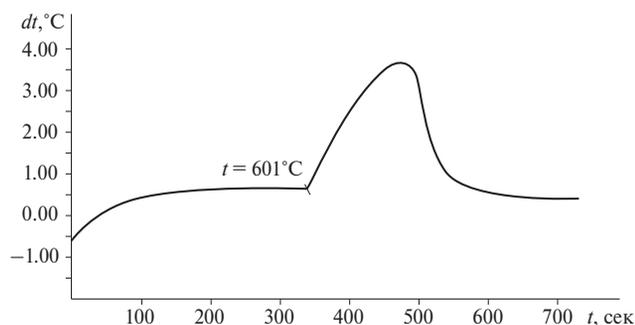


Рис. 6. Кривая ДТА охлаждения смеси, отвечающей составу точки d .

температура плавления и состав сплава, отвечающего точке d (601°C , $19\% \text{NaF} + 42\% \text{NaCl} + 19.5\% \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 19.5\% \text{Na}_2\text{WO}_4$), лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики E_2 и E_4 . Кривая ДТА охлаждения смеси, отвечающей точке d , приведена на рис. 6. Как видно из политермических разрезов, в субсолидусе находятся только три фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемой четверной системе $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ из четырех тройных систем ограничения только две относятся к системам эвтектического типа, а в двух других системах образуются НРТР на основе молибда-

тов и вольфраматов натрия и соединений на их основе.

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ проведено геометрически. Древо фаз, имеющее линейное строение, подтверждено экспериментальными исследованиями с помощью ДТА и РФА секущего стабильного треугольника $\text{NaF}-D_3-D_4$ [33] и методом ДТА стабильного тетраэдра $\text{NaF}-\text{NaCl}-D_3-D_4$. В результате установлено, что в секущих треугольнике и четырехугольнике кристаллизуется по две фазы, а в стабильных элементах – по три фазы, точки невариантных равновесий отсутствуют.

Схема объемов кристаллизации приведена на рис. 7. Она показывает разбиение четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ секущим стабильным треугольником $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ и секущим стабильным четырехугольником $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_3\text{FWO}_4-\text{Na}_3\text{FMO}_4$ на стабильный тетраэдр $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$, пятивершинник $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_3\text{FWO}_4-\text{Na}_3\text{FMO}_4$ и шестивершинник $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{FWO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{FMO}_4$. Кристаллизующиеся

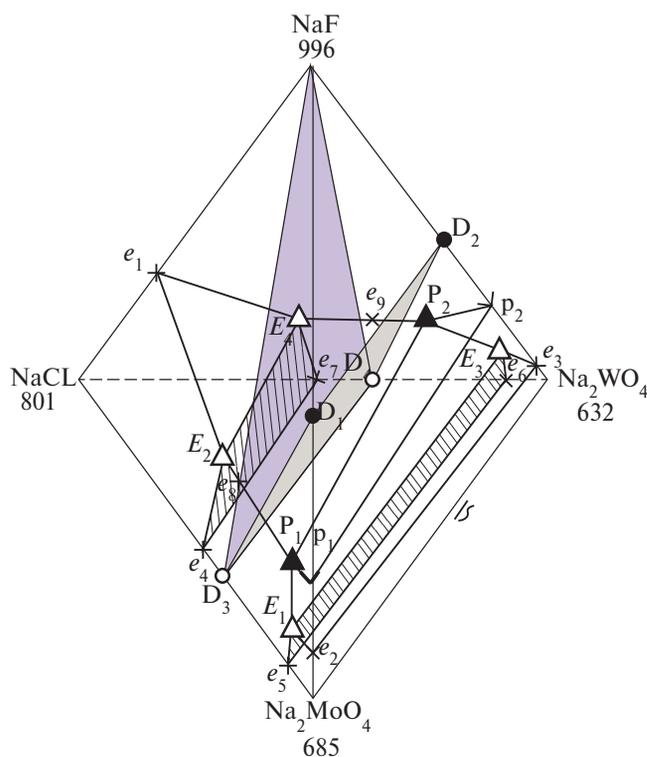


Рис. 7. Схема объемов кристаллизации четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$.

Таблица 1. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие
Объемы (тривариантные равновесия)	
NaCl ₁ E ₄ e ₇ e ₄ E ₂	ж ⇌ NaCl
NaFe ₁ E ₂ e ₈ P ₁ p ₁ p ₂ e ₉ E ₄ e ₁	ж ⇌ NaF
e ₄ E ₂ E ₄ e ₇ e ₆ E ₃ P ₂ P ₁ E ₁	ж ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄
P ₂ p ₂ e ₃ E ₃ E ₁ P ₁ p ₁	ж ⇌ Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
E ₃ e ₆ Na ₂ WO ₄ e ₃ e ₂ Na ₂ MoO ₄ e ₅ E ₁	ж ⇌ Na ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
Поверхности (бивариантные равновесия)	
e ₁ E ₂ E ₄	ж ⇌ NaF + NaCl
e ₁ E ₂ E ₄ e ₇	ж ⇌ NaCl + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄
E ₂ E ₄ P ₂ P ₁	ж ⇌ NaF + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄
P ₂ p ₂ p ₁ P ₁	ж ⇌ NaF + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
E ₁ E ₃ e ₆ e ₅	ж ⇌ Na ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
P ₂ e ₃ E ₁ P ₁	ж ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
Линии (моновариантные равновесия)	
E ₂ E ₄	ж ⇌ NaF + NaCl + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄
P ₁ P ₂	ж + NaF ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
E ₁ E ₃	ж ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄

фазы в тетраэдре NaCl–NaF–D₁–D₂ – хлорид натрия, фторид натрия, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₃FMo_xW_{1-x}O₄. В пятивершиннике NaF–Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄–Na₃FWO₄–Na₃FMoO₄ кристаллизуются фазы NaF, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₃FMo_xW_{1-x}O₄, в шестивершиннике – фазы Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₃FMo_xW_{1-x}O₄. На схеме изображены объемы кристаллизации компонентов NaF, NaCl, НРТР Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄, а также поверхности дивариантных равновесий и моновариантные кривые, соединяющие тройные эвтектики и перитектики.

Фазовые реакции, отвечающие различным элементам тетраэдра составов, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы и схемы объемов кристаллизации (рис. 7), во всех стабильных элементах кристаллизуется из расплавов только по три фазы, т.е. реализуются только моновариантные равновесия, точки невариантных равновесий отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В четырехкомпонентной системе из фторидов, хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия исследованием методами ДТА и РФА

стабильного треугольника подтверждено линейное древо фаз. Для стабильных элементов древа фаз приведено по два варианта прогноза числа и состава кристаллизующихся фаз: в случае устойчивости и в случае распада твердых растворов. В ходе экспериментального исследования стабильного тетраэдра методом ДТА установлено, что твердые растворы на основе соединений Na₃ClMoO₄ и Na₃ClWO₄ не распадаются. Выявлены температура плавления и состав точки *d*, лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики на противоположных сторонах стабильного политермического сечения *abc*. Аналогично точке *d* можно экспериментально определить состав и температуру плавления смеси для всех точек моновариантной кривой E₂E₄. В стабильном тетраэдре имеются три твердые фазы: фторид натрия, хлорид натрия и НРТР Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄. Тетраэдр составов четырехкомпонентной системы представлен пятью объемами кристаллизации фаз: фторида натрия, хлорида натрия, непрерывных рядов твердых растворов Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄. Выявленный состав сплава, отвечающий точке *d*, и составы смесей, лежащих на моновариантной кривой E₂E₄ (584–613°C), могут быть использованы для

растворения тугоплавких молибдатов щелочно-земельных металлов и возможного электрохимического получения молибден-вольфрамовых сплавов из расплавов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой 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. Соколовская Е.М., Казакова Е.Ф. // *Металлы*. 1992. № 6. С. 169.
2. Qin W., Xi X., Zhang Q. et al. // *Int. R. Electrochem Sc.* 2019. V. 14. P. 10420. <http://doi.org/10.20964/2019.11.15>
3. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. *Прикладная химия ионных расплавов*. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с. ISBN 5-12-000212-9
4. Кочкаров Ж.А., Бисергаева Р.А. // *Материаловедение*. 2022. № 4. P. 12. <http://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-6-17-22>
5. Кочкаров Ж.А. // *Материаловедение*. 2022. № 6. P. 17. <http://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-4-12-18>
6. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V. et al. // *Russ. metall.* 2019. №8. P. 803. <http://doi.org/10.1134/S0036029519080093>
7. Черкесов З.А. // *Изв. ВУЗов. Сер. Хим. и хим. технология*. 2020. Т. 63. № 9. С. 2019. <http://doi.org/10.6060/ivkkt.20206309.6205>
8. Колобов Г.А., Печерица К.А., Карпенко А.В. и др. // *Металлургия*. 2015. Вып. 1. С. 45.
9. Молчанов А.М. *Электроосаждение вольфрама из расплавленных солей*. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 124 с.
10. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. *Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем*. М.: Химия, 1984. 112 с.
11. Бережной А.С. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
12. Харченко Л.Ю., Клевцова Р.Ф., Ланташ И.М. и др. // *Кристаллография*. 1975. Т. 20. Вып. 2. С. 314.
13. Пат. № 2671730 РФ. Теплоноситель. Опубл. 06.11.2018, Бюл. № 31. 4 с.
14. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. *Кристаллохимия парафинов*. СПб.: Нева, 2002. 352 с.
15. Морковин А.В., Плотников А.Д., Борисенко Т.Б. // *Космическая техника и технология*. 2013. № 1. С. 85.
16. Шабалина С.Г., Данилин В.Н., Боровская Л.В. // *Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем*. 2004. Вып. II. <http://kubstu.ru/fh/fams/vipusk2.htm>
17. Бальжинимаева И.С., Базарова Ж.Г., Палицына С.С. // *Тез докл. II Всесоюз. конф. по физ.-хим. Основа, технологии получения сегнетоэл. и родств. материалов*. Звенигород, 1983. С. 152.
18. Батуева И.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2005. 25 с.
19. Стефанович С.Ю., Базарова Ж.Г., Батуева И.С. и др. // *Кристаллография*. 1990. Т. 35. Вып. 5. С. 1177.
20. Kowalkin M., Swebocki T., Ossowski T. et al. // *Am. J. Phis. Chem.* 2021. P. 25497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06481>
21. Гетьман Е.И. *Изоморфные замещения в вольфраматных и молибдатных системах*. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1985. 147 с.
22. Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393.
23. Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Губанова Т.В. и др. *Литийсодержащие системы*. М.: Инновационное машиностроение, 2020. 309 с.
24. 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 вольфрамов s¹- и s²-элементов*. М.: Инновационное машиностроение, 2022. 352 с.
25. Космынин А.С., Трунин А.С. // *Тр. Самар. научн. школы по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем*. Т. 14. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2007. 158 с.
26. Климова М.В., Трунин А.С. // *Тр. Самар. научн. школы по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем*. 2005. Т. 10. С. 120.
27. Кочкаров Ж.А., Луцык В.И., Мохосоев М.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 1987. Т. 32. № 1. С. 197.
28. Кочкаров Ж.А., Трунин А.С. // *Журн. неорган. химии*. 1996. Т. 41. № 3. С. 469.
29. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М. // *IX Росс. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов"*: Тез. докл. Екатеринбург, 1998. С. 25.
30. Кочкаров Ж.А., Трунин А.С., Мохосоев М.В. // *Докл. РАН*. 1994. Т. 338. № 1. С. 61.
31. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М., Шурдумов Г.К. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2000. Т. 45. № 8. С. 1401.

32. Магомедов М.М., Гасаналиев А.М. // Межвуз. сб. науч. работ аспирантов. Махачкала: ДГПУ, 2000. С. 22.
33. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М., Отарова И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 2. С. 335.
34. Шахгиреева З.И., Сириева Я.Н. // Современные проблемы цивилизации и устойчивого развития в информационном обществе. Сб. тр. Махачкала: Алеф, 2022. С. 99.
35. Kowalkińska M., Zielińska-Jurek A., Głuchowski P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 46. P. 25497.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06481
36. Rasulov A.I., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135.
http://doi.org/10.31857/S0044457X22040201
37. Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Zubkova A.V. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 811.
https://doi.org/10.1134/S0020168521080148
38. Garkushin I.K., Matveev A.A., Sukharenko M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 12. P. 1812.
39. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
40. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba / Под ред. Глушко В.П. М., 1979. 574 с.
41. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
42. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 848 с.
43. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 328 с.

PHASE EQUILIBRIA IN A FOUR-COMPONENT SYSTEM

NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄

A. A. Matveev^a, M. A. Sukharenko^{a,*}, I. K. Garkushin^a

^aSamara State Technical University, Samara, 443100 Russia

*e-mail: matveeva.97@mai.ru

This paper presents a theoretical and experimental study of the four-component Na⁺||F⁻, Cl⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ system. A stable triangle and a square divide systems into stable tetrahedron, five-vertex and six-vertex. The prediction of the number and composition of crystallizing phases carried out for stable elements of the phase tree. Faceting elements contain sodium molybdates and tungstates and compounds Na₃ClMoO₄, Na₃ClWO₄, Na₃FWO₄, Na₃FMoO₄, which form a continuous series of solid solutions – Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ and Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄. A phase equilibria in the stable tetrahedron NaF–NaCl–D₃–D₄ experimentally studied by the method of differential thermal analysis. The absence of nonvariant equilibrium points in the tetrahedron and the stability of the continuous series of solid solutions established. The melting point and composition of the alloy matching to the point lying on the monovariant curve, connecting ternary eutectics E₂ and E₄ revealed. Phase reactions for various elements of the composition tetrahedron described.

Keywords: physicochemical analysis, phase equilibria, phase diagrams, continuous series of solid solutions, differential thermal analysis

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $GdCoO_3-SrCoO_{3-\delta}-SrFeO_{3-\delta}-GdFeO_3$

© 2024 г. Т. В. Аксенова^{а,*}, Е. Е. Соломахина^а, А. С. Урусова^а, В. А. Черепанов^а

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: TV.Aksenova@urfu.ru

Поступила в редакцию 10.02.2024 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 21.03.2024 г.

Исследованы фазовые соотношения в квазичетверной системе $GdCoO_3-SrCoO_{3-\delta}-SrFeO_{3-\delta}-GdFeO_3$ при 1373 К на воздухе. Определены области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов общего состава $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. В зависимости от концентрации введенных стронция и железа оксиды $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ кристаллизуются в орторомбической ($x = 0.1, 0.4 \leq y \leq 1.0; x = 0.2, y = 0.9$, пр. гр. $Pbnm$), тетрагональной ($0.6 \leq x \leq 0.8, 0.1 \leq y \leq 0.5$, пр. гр. $I4/mmm$) или кубической ($x = 0.9, 0.1 \leq y \leq 0.9; 0.6 \leq x \leq 0.8, 0.6 \leq y \leq 0.9$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структуре перовскита. Для всех однофазных образцов определены структурные параметры. Установлено, что увеличение концентрации стронция и железа приводит к росту параметров элементарных ячеек оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. Показано, что содержание кислорода в оксидах $Gd_{1-x}Sr_xCo_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$, определенное методом термогравиметрического анализа, уменьшается с ростом температуры и содержанием стронция в образцах. Построена изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы $GdCoO_3-SrCoO_{3-\delta}-SrFeO_{3-\delta}-GdFeO_3$ при 1373 К на воздухе.

Ключевые слова: сложные оксиды, рентгенофазовый анализ, кристаллическая структура, термогравиметрический анализ, кислородная нестехиометрия, диаграмма состояния

DOI: 10.31857/S0044457X24070142, EDN: XNGEUI

ВВЕДЕНИЕ

Совокупность интересных физико-химических свойств сложных оксидов со структурой перовскита, у которых в А-позициях находятся редкоземельные и щелочноземельные элементы, а в В-позициях – кобальт и железо [1–5], открывают перспективы их практического применения в разнообразных электрохимических и каталитических устройствах. Изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств стронцийзамещенных кобальтитов $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($Ln = P3\bar{9}$) было предпринято в связи с возможностью их использования в качестве катодов [6–12] или интерконнекторов [13] среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, катодов CO_2 -лазеров [14], катализаторов [15–17], газочувствительных сенсоров [16, 18, 19], материалов для химического термоциклирования [20], термоэлектриков [21], магнитных материалов [22–25].

В зависимости от радиуса иона лантаноида, концентрации введенного стронция и условий термической обработки оксиды $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ могут кристаллизоваться в ромбоэдрической ($Ln = La, 0.0 \leq x \leq 0.5$, пр. гр. $R\bar{3}c$) [26–29], орторомбической ($Ln = Pr, Nd, Sm, 0.0 \leq x \leq 0.6; Ln = Gd, 0.37 \leq x \leq 0.6$, пр. гр. $Pbnm$ или $Pnma$) [8, 26, 30–32] или кубической ($Ln = La, 0.6 \leq x \leq 0.8$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) [28, 29] структуре перовскита. Для кобальтитов $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, обогащенных стронцием ($0.6 < x < 0.9$), характерно структурное упорядочение ионов лантаноида и стронция в А-подрешетке, приводящее к локализации кислородных вакансий в определенных плоскостях и формированию тетрагональной сверхструктуры $a_p \times a_p \times 2a_p$ для $Ln = La, Pr, Nd$ (пр. гр. $P4/mmm$) и $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ для $Ln = Sm, Gd, Dy, Y, Ho$ (пр. гр. $I4/mmm$) [26, 30, 33–36]. Увеличение температуры приводит к разрушению сверхструктурного упорядочения, а температура фазового перехода зависит от соотноше-

ния Ln/Sr [26, 34–37]. Так, для $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$ на воздухе переход от упорядоченной сверхструктуры $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ к неупорядоченной кубической со статистически распределенными катионами Ln и Sr в А-подрешетке завершается при 1363 К [36], что хорошо согласуется с данными [37]. Аналогичный структурный переход в $Gd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ на воздухе осуществляется при 1263 К [38]. Несколько иная, но аналогичная с кристаллографической точки зрения интерпретация возникновения упорядоченного расположения катионов в А-подрешетке с образованием тетрагональной ячейки, приведена авторами [39].

Кислородная нестехиометрия в оксидах $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (Ln = La–Gd) незначительно изменяется с уменьшением радиуса иона лантаноида и существенно растет с увеличением концентрации стронция в образцах [7, 26, 28, 30, 32, 37, 40]. Следует отметить, что содержание кислорода наряду с соотношением Ln/Sr существенным образом определяет формирование сверхструктуры в кобальтитах [32, 41].

Введение железа в подрешетку кобальта в $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ оказывает заметное влияние на кристаллическую структуру и весь комплекс физико-химических свойств оксидов $Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (Ln = La–Gd) [42–50]. Информация о структуре и свойствах твердых растворов на основе $GdCoO_3$ с одновременным замещением по А- и В-подрешеткам малочисленна. Известно, что кобальтиты $Gd_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) кристаллизуются в орторомбической перовскитоподобной структуре (пр. гр. *Pbnm*), а увеличение концентрации железа в образцах приводит к уменьшению коэффициентов термического расширения и электрической проводимости [42, 43, 49].

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых соотношений в квазичетверной системе $GdCoO_3$ – $SrCoO_{3-\delta}$ – $SrFeO_{3-\delta}$ – $GdFeO_3$ при 1373 К на воздухе, изучению влияния степени замещения на область гомогенности, кристаллическую структуру и кислородную нестехиометрию сложных оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов для исследования проводили по глицерин-нитратной технологии, описанной ранее в работах [45, 50]. В качестве

исходных компонентов использовали оксид гадолиния Gd_2O_3 (99.99%) и карбонат стронция $SrCO_3$ (ос. ч.), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов в течение 12 ч при 1373 К и в течение 5 ч при 773 К соответственно, оксалат железа $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.) и металлический кобальт Co, полученный восстановлением из оксида кобальта Co_3O_4 (ч. д. а.) при 673–873 К в потоке водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 60–80 ч с промежуточными (через 12–15 ч) перетираниями в среде этилового спирта. Образцы закачивали на воздухе от 1373 К до комнатной температуры путем извлечения тиглей объемом <1 мл из разогретой печи на массивную медную плиту (скорость охлаждения ~400–500 град/мин).

Определение фазового состава исследуемых образцов проводили методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 в CuK_α -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с применением монохроматора из пиролитического графита (интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, шаг 0.02° , выдержка в точке 2 с). Структурные параметры были уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе Fullprof-2011.

Высокотемпературный рентгеновский анализ проводили на дифрактометре Inel Equinox 3000, оснащенный высокотемпературной камерой НТК 16N (Anton Paar). Нагрев и охлаждение образца до исследуемой температуры проводили со скоростью 100 град/ч. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.1^\circ C$.

Содержание кислорода в оксидах и его изменение с температурой определяли методом термогравиметрического анализа. Измерения проводили на термоанализаторе STA 409 PC Luxx в зависимости от температуры в динамическом режиме со скоростью нагрева/охлаждения 2 град/мин в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютное содержание кислорода в исследуемых оксидах определяли методом полного восстановления образцов водородом (10% N_2 + 90% H_2) до оксидов Gd_2O_3 , SrO и металлических кобальта Co и железа Fe при 1423 К в термогравиметрической установке. Фазовый состав восстановленных образцов контролировали рентгенографически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения фазовых равновесий в системе $\text{GdCoO}_3\text{--SrCoO}_{3-\delta}\text{--SrFeO}_{3-\delta}\text{--GdFeO}_3$ при 1373 К на воздухе по глицерин-нитратной технологии было приготовлено 52 образца с различным соотношением металлических компонентов.

Кристаллическая структура оксидов



Методом рентгеновского анализа установлено, что области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ существенно зависят от концентрации введенных стронция (x) и железа (y).

Дифрактограммы закаленных с 1373 К на воздухе однофазных оксидов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0, 0.0 \leq y \leq 1.0; x = 0.1, 0.4 \leq y \leq 1.0$ и $x = 0.2, y = 0.9$), подобно незамещенному GdMO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$), были проиндексированы в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. $Pbnm$). На рис. 1 в качестве примера представлены дифрактограммы $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ при $x = 0.0$ и 0.1 , обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвельда. Уточненные параметры элементарных ячеек $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0, 0.1$) приведены в табл. 1. Линейное уве-

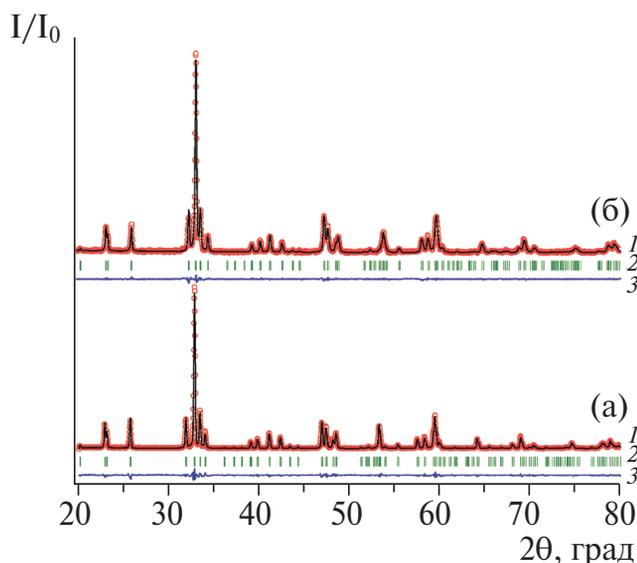


Рис. 1. Рентгенографические данные для $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.0$ (а), $x = 0.1$ (б), обработанные по методу Ритвельда. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр; 2 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl); 3 – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

личение параметров и объема элементарных ячеек $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0; 0.1$) при увеличении содержания железа (рис. 2) соответствует большему радиусу ионов железа ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}}(\text{HS}) = 0.645/0.585 \text{ \AA}$, КЧ = 6) по сравнению с радиусом ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}}(\text{HS}) = 0.61/0.53 \text{ \AA}$, КЧ = 6) [51].

Область существования твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с орторомбической структурой значительно меньше, чем определенная для аналогичных оксидов в системе с неодимом $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [45]. Это можно объяснить большей разностью радиусов гадолиния ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.107 \text{ \AA}$) и стронция ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$) по сравнению с разностью радиусов неодима ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.27 \text{ \AA}$) и стронция [51], в результате замещение Gd на Sr со стороны GdCoO_3 не происходит [52], а со стороны GdFeO_3 оно значительно меньше [53].

Увеличение концентрации стронция, замещающего гадолиний в $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, до $x = 0.6$ вновь приводит к образованию однофазных оксидов и изменению их кристаллографической симметрии. Обогащенные стронцием кобальтиты $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.9$ в зависимости от содержания железа имеют тетрагональную (пр. гр. $I4/mmm$) или кубическую элементарную ячейку (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). В тетрагональной упорядоченной структуре $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ катионы РЗЭ и стронций распределены по трем неэквивалентным позициям: А1 полностью заняты

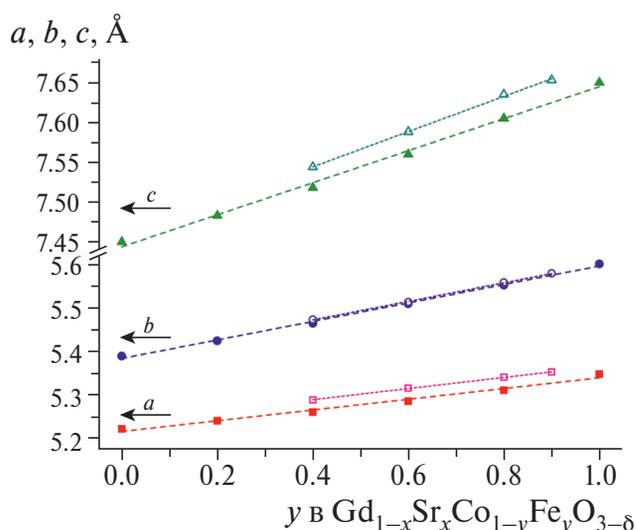


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.0, 0.0 \leq y \leq 1.0$ – закрытые символы; $x = 0.1, 0.4 \leq y \leq 0.9$ – открытые символы.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($x = 0.0; 0.1$), закаленных с 1373 К на воздухе (пр. гр. *Pbnm*)

x	y	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	c/√2, Å	R-факторы, %		
							R _{Br}	R _f	R _p
0.0	0.0	5.223(1)	5.391(1)	7.450(1)	209.77(1)	5.267	1.57	1.46	9.68
	0.2	5.242(1)	5.426(1)	7.483(1)	212.84(1)	5.291	2.80	3.11	10.10
	0.4	5.262(1)	5.466(1)	7.518(1)	216.23(2)	5.316	3.11	3.18	11.10
	0.6	5.287(1)	5.511(1)	7.560(1)	220.27(1)	5.345	2.99	3.23	9.21
	0.8	5.312(1)	5.554(1)	7.605(1)	224.37(1)	5.377	3.03	2.64	8.71
	1.0	5.349(1)	5.603(1)	7.666(1)	229.27(1)	5.409	1.26	1.33	8.42
0.1	0.4	5.290(1)	5.475(1)	7.544(1)	218.49(1)	5.334	6.04	5.70	6.08
	0.6	5.317(1)	5.515(1)	7.588(1)	222.50(2)	5.365	5.35	4.76	7.01
	0.8	5.342(1)	5.560(1)	7.635(1)	226.77(1)	5.398	6.32	5.38	5.80
	0.9	5.354(1)	5.581(1)	7.653(1)	228.68(1)	5.411	6.27	5.16	7.14

ионами РЗЭ, А2 – ионами стронция, в позициях А3 располагаются и те и другие ионы [26, 38, 54]. Структурные переходы в $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, где $x = 0.8$ и 0.9 , подробно описаны в нашей предыдущей работе [55].

На дифрактограммах закаленных с 1373 К на воздухе оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$), как и кобальтитов $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$), не содержащих железа [26, 30, 37, 39, 52], присутствуют сверхструктурные рефлексы при углах рассеивания $2\theta \sim 21^\circ$ ($d \sim 4.26 \text{ \AA}$, $hkl = 103$) и $2\theta \sim 39^\circ$ ($d \sim 2.29 \text{ \AA}$, $hkl = 215$), указывающие на формирование тетрагональной суперячейки $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (a_p – параметр ячейки базового перовскита). Согласно данным электронной дифракции [26, 30, 33, 39], сверхструктура $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ формируется путем упорядочения катионов Gd и Sr в А-подрешетке и сопутствующего упорядоченного расположения кислородных вакансий.

Рентгенограммы оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$) были проиндексированы в тетрагональной ячейке $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (пр. гр. *I4/mmm*). На рис. 3а в качестве примера представлена типичная рентгенограмма кобальтита $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвельда. Результаты уточнения структурных параметров оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$) методом Ритвельда представлены в табл. 2 и 3. Параметры элементарных ячеек и координаты атомов в твердых растворах $Gd_{0.2}Sr_{0.8}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$) с тетрагональной структурой приведены в работе [55]. Замещение Gd^{3+} ($r = 1.107 \text{ \AA}$) большими по размеру катионами Sr^{2+} ($r = 1.44 \text{ \AA}$) [51] и увеличе-

ние содержания железа, замещающего кобальт в $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$), от $y = 0.1$ до 0.5 приводят к увеличению параметров и объема элементарных ячеек, что определяется размерным эффектом (рис. 4).

Одним из основополагающих факторов образования сверхструктуры с упорядоченным расположением катионов в А-позициях является соотношение Gd/Sr [26, 54], поэтому замещение Co на Fe, близкого по многим свойствам, на первых порах не влияет на тип структуры.

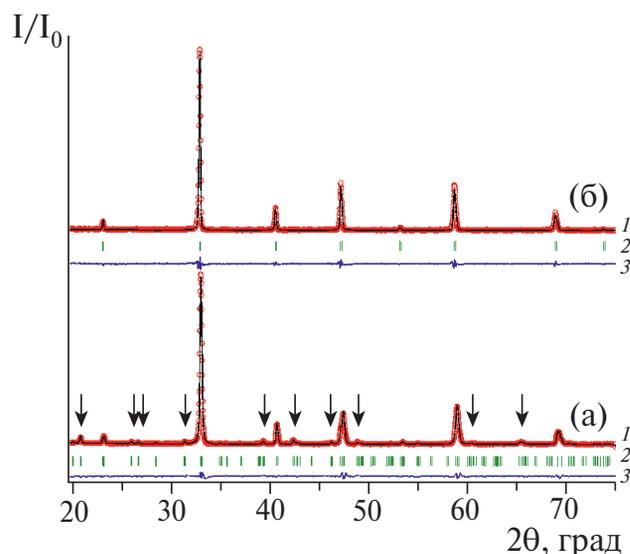


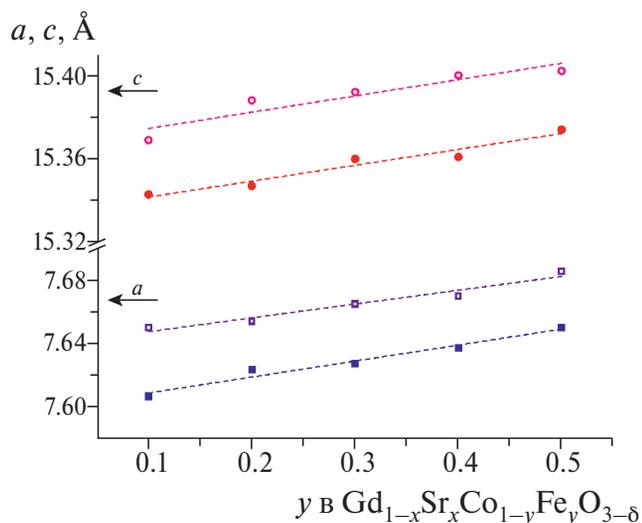
Рис. 3. Рентгенографические данные для $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, где $y = 0.2$ (а) и $y = 0.7$ (б), обработанные по методу Ритвельда. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр; 2 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl); 3 – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой. Стрелки указывают на сверхструктурные рефлексы для тетрагональной ячейки $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$), закаленных с 1373 К на воздухе (пр. гр. $I4/mmm$)

x	y	a, Å	c, Å	V, Å ³	R-факторы, %		
					R _{Br}	R _f	R _p
0.7	0.1	7.650(1)	15.369(1)	899.55(2)	5.93	8.47	6.59
	0.2	7.654(1)	15.388(1)	901.59(2)	5.14	8.47	5.73
	0.3	7.665(1)	15.392(1)	904.38(1)	6.67	8.87	8.81
	0.4	7.670(1)	15.400(1)	906.15(3)	8.52	10.3	7.18
	0.5	7.686(1)	15.402(1)	910.09(2)	4.96	8.11	6.86
0.6	0.1	7.606(1)	15.343(1)	887.63(2)	6.50	10.4	11.38
	0.2	7.623(1)	15.347(1)	891.83(1)	6.90	11.7	13.70
	0.3	7.627(1)	15.360(1)	893.52(1)	8.6	9.7	10.38
	0.4	7.637(1)	15.361(1)	895.93(2)	7.7	8.0	10.40
	0.5	7.650(1)	15.374(1)	899.72(3)	9.3	11.3	11.47

Таблица 3. Координаты атомов в $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, уточненные методом Ритвельда

Атом	x	y	z
Co ₁ /Fe ₁	0.252(1)	0.252(1)	0
Co ₂ /Fe ₂	0.250	0.250	0.250
Gd ₁	0	0	0.143(1)
Sr ₂	0	0	0.624(1)
Sr ₃ /Gd ₃	0	0.5	0.131(3)
O ₁	0.225(1)	0.225(1)	0.116(1)
O ₂	0.271(1)	0	0
O ₃	0.216(3)	0.5	0
O ₄	0	0.252(3)	0.269(1)

**Рис. 4.** Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердого раствора $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, где $x = 0.6$ – закрытые символы, $x = 0.7$ – открытые символы.

Однако наряду с упорядочением катионов немаловажную роль в образовании сверхструктуры играет и упорядочение кислородных вакансий, а внедрение ионов железа пусть и не в такой степени, как замещение Gd на Sr, все же изменяет содержание кислорода. Увеличение содержания железа в оксидах $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$) до 0.6 приводит к переходу от тетрагональной сверхструктуры с упорядоченно расположенными катионами Gd и Sr в А-подрешетке к кубической структуре со статистически распределенными катионами. Рентгенограммы оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$, $0.6 \leq y \leq 0.9$), подобно ферритам $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, были проиндексированы в идеальной кубической структуре (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) [53]. На рис. 3б в качестве примера представлена рентгенограмма кубического $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$, обработанная методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Структурные параметры твердых растворов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с кубической структурой приведены в табл. 4.

Для сравнения параметров элементарных ячеек оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($x = 0.6$ и 0.7) во всем интервале концентраций ($0.1 \leq y \leq 0.9$) параметры тетрагональной суперъячейки были пересчитаны на псевдокубическую по формуле:

$$a_{\text{куб}} = (V/z)^{1/3}, \quad (1)$$

где V – объем тетрагональной суперъячейки, z – число формульных единиц (для суперъячейки $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$, $z = 16$). Видно, что на зависимости параметров псевдокубической ячейки ($a_{\text{куб}}$) оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($x = 0.6$ и 0.7) от концентрации железа (рис. 5) в интер-

Таблица 4. Структурные параметры оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$), закаленных с 1373 К на воздухе

Пр. гр. $Pm\bar{3}m$: Gd/Sr (0.5; 0.5; 0.5); Fe/Co (0; 0; 0); O (0.5; 0; 0)							R-факторы, %		
x	y	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$d_{Fe/Co-O}, \text{Å}$	$d_{Gd/Sr-O}, \text{Å}$	$d_{Gd/Sr-Fe/Co}, \text{Å}$	R_{Br}	R_f	R_p
0.7	0.6	3.843(1)	56.78(1)	1.921(1)	2.717(1)	3.328(1)	3.93	4.37	7.39
	0.7	3.848(1)	56.98(1)	1.924(1)	2.722(1)	3.333(1)	2.73	2.11	7.23
	0.8	3.852(1)	57.16(1)	1.924(1)	2.722(1)	3.334(1)	4.48	2.93	8.33
	0.9	3.860(1)	57.51(1)	1.930(1)	2.729(1)	3.342(1)	4.53	4.40	8.97
0.6	0.6	3.833(1)	56.33(1)	1.916(1)	2.710(1)	3.320(1)	5.7	4.75	14.2
	0.7	3.838(1)	56.55(1)	1.919(1)	2.714(1)	3.324(1)	8.75	8.72	13.6
	0.8	3.846(1)	56.92(1)	1.922(1)	2.719(1)	3.330(1)	3.16	4.76	10.2
	0.9	3.852(1)	57.18(1)	1.926(1)	2.724(1)	3.336(1)	4.90	5.31	12.1

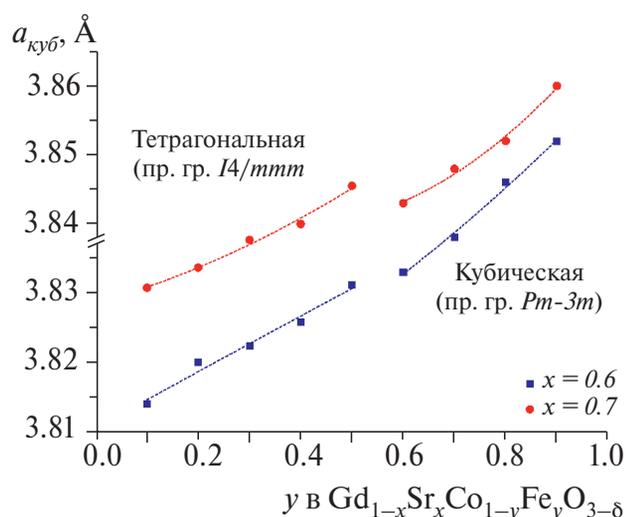


Рис. 5. Зависимости параметров псевдокубической ячейки от состава твердого раствора $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$.

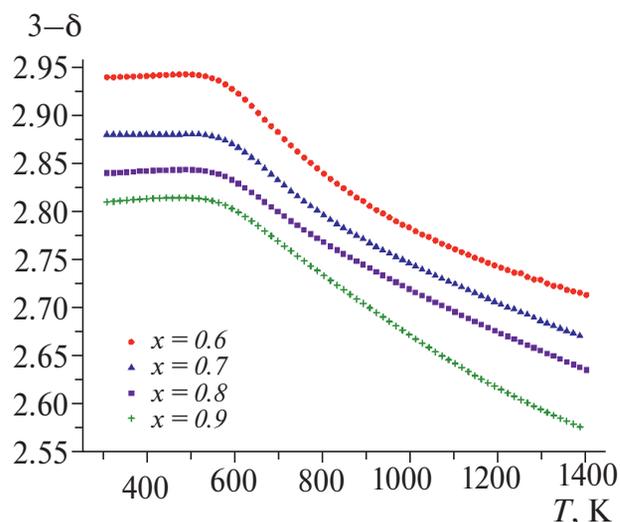
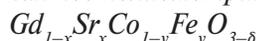


Рис. 6. Зависимости содержания кислорода в оксидах $Gd_{1-x}Sr_xCo_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) от температуры на воздухе.

вале составов $0.5 \leq y \leq 0.6$ наблюдается разрыв, соответствующий структурному переходу порядок–беспорядок, аналогично описанному в кобальтатах $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ при увеличении содержания стронция [37].

На дифрактограммах образцов номинального состава $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$, $0.2 \leq y \leq 0.8$) присутствуют рефлексы двух типов твердых растворов с орторомбической (пр. гр. $Pbnm$) и кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структурами.

Кислородная нестехиометрия оксидов



Температурные зависимости содержания кислорода в твердых растворах $Gd_{1-x}Sr_xCo_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) приведены на рис. 6. Видно, что при увеличении концентрации стронция содержание кислорода в образцах заметно уменьшается (табл. 5). Гетеровалентное замещение гадолиния

Таблица 5. Содержание кислорода и средняя степень окисления 3d-переходных металлов в $Gd_{1-x}Sr_xCo_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ на воздухе

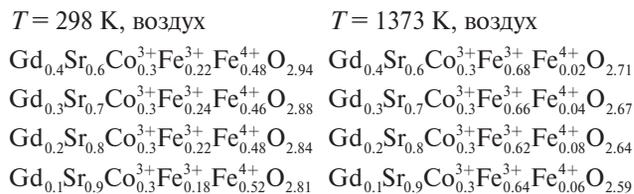
x	T, K	$3 - \delta$	Средняя степень окисления 3d-металлов
0.6	298	2.94 ± 0.01	3.48
	1373	2.71 ± 0.01	3.02
0.7	298	2.88 ± 0.01	3.46
	1373	2.67 ± 0.01	3.04
0.8	298	2.84 ± 0.01	3.48
	1373	2.64 ± 0.01	3.08
0.9	298	2.81 ± 0.01	3.52
	1373	2.59 ± 0.01	3.08

на стронций приводит к образованию акцепторных дефектов Sr'_{Gd} . Компенсация избыточного отрицательного заряда в структуре происходит

путем образования эквивалентного количества положительно заряженных кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) и дырок (h), локализованных на ионах $3d$ -переходных металлов. С ростом содержания стронция средняя степень окисления (Z) ионов $3d$ -переходных металлов изменяется незначительно: от +3.02 для $x = 0.6$ до +3.08 для $x = 0.9$ при 1373 К ($\Delta Z = 0.06$) по сравнению с изменением содержания кислорода от 2.71 для $x = 0.6$ до 2.59 для $x = 0.9$ при 1373 К ($\Delta(3-\delta) = 0.12$, что соответствует зарядовой компенсации $\Delta Z = 0.24$) (табл. 5). Таким образом, лабильность кислородной подрешетки [56] приводит к образованию твердых растворов в достаточно широких пределах, так как стабильность оксидов со структурой перовскита во многом определяется термодинамически выгодной степенью окисления $3d$ -металлов при определенных значениях T и P_{O_2} [57], а зарядовая компенсация в $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ во всем исследованном интервале температур на воздухе осуществляется преимущественно за счет образования вакансий кислорода ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

При средней степени окисления $3d$ -металлов $>+3$ в степени окисления +4 будут находиться преимущественно ионы более электроположительного элемента железа ($\Theta_{\text{Fe}} = 1.64$; $\Theta_{\text{Co}} = 1.7$ [58]). Иными словами, равновесие $\text{Fe}^{4+} + \text{Co}^{3+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{4+}$ существенным образом сдвинуто влево. Используя условие электронейтральности и экспериментально определенные

значения содержания кислорода, формулы твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ можно представить следующим образом:



Видно, что хотя с ростом концентрации стронция зарядовая компенсация осуществляется преимущественно за счет выхода кислорода из кристаллической решетки с образованием кислородных вакансий, доля ионов Fe^{4+} также несколько увеличивается. Аналогичные результаты были получены ранее для перовскитоподобных оксидов состава $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) [44, 45, 50].

Диаграмма состояния системы
 $\text{GdCoO}_3 - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{GdFeO}_3$

Необходимые для построения диаграммы состояния квазичетверной системы $\text{GdCoO}_3 - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{GdFeO}_3$ при 1373 К на воздухе составляющие ее квазибинарные системы $\text{GdCoO}_3 - \text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{GdFeO}_3 - \text{SrFeO}_{3-\delta}$ и $\text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta}$ были подробно изучены в работах [52, 53, 59]. Границы областей гомо-

Таблица 6. Области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов, образующихся в квазибинарных системах при 1373 К на воздухе

Система	Состав твердого раствора		Кристаллическая структура	Ссылка
$\text{GdCoO}_3 - \text{SrCoO}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$0.0 \leq x \leq 0.19$	Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$)	[52]
		$0.2 \leq x \leq 0.4$	Тетрагональная (пр. гр. $I4/mmm$)	
		$1.0 \leq x < 0.4$	$\text{GdCoO}_{3-\delta} + \text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	
$\text{GdFeO}_3 - \text{SrFeO}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	$0.05 \leq x \leq 0.3$	Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$)	[53]
		$0.8 \leq x \leq 1.0$	Орторомбическая (пр. гр. $Pbnm$)	
$\text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta}$	$\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	$0.0 \leq x < 0.3$	Тетрагональная (пр. гр. $I4/mmm$)	[59]
		$0.3 \leq x \leq 0.7$	Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$)	
		$0.7 < x < 1.0$	$\text{SrCoO}_{3-\delta} + \text{SrFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	
$\text{GdCoO}_3 - \text{GdFeO}_3$	$\text{GdCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	$0.0 \leq y \leq 1.0$	Орторомбическая (пр. гр. $Pbnm$)	Настоящая работа

генности и тип кристаллической структуры оксидов, образующихся в этих системах при 1373 К на воздухе, приведены в табл. 6.

Рентгенограмма закаленного с 1373 К на воздухе кобальтита $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки с параметрами $a = 5.615(1)$, $b = 15.580(1)$, $c = 5.563(1)$ Å (пр. гр. $Pnma$) [59], что хорошо согласуется с результатами, приведенными в [60]. Однако, согласно данным высокотемпературной рентгеновской дифракции [52], $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе кристаллизуется в идеальной кубической структуре (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), а скорость закалки после извлечения образца на комнатную температуру недостаточна для сохранения структуры. Для уточнения области гомогенности твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ дополнительно проведена высокотемпературная рентгенография сложного оксида $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Согласно полученным результатам, при 1373 К на воздухе кобальтит $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ имеет кубическую структуру перовскита с параметром ячейки $a = 3.984(1)$ Å (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Таким образом, в условиях эксперимента в системе $\text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta}$ образуется ряд твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ при $0.0 \leq x < 0.3$ с тетрагональной структурой, а при $0.3 \leq x \leq 1.0$ – с кубической, что согласуется с данными [61].

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру,

была построена диаграмма состояния системы $\text{GdCoO}_3 - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{GdFeO}_3$ на воздухе при 1373 К (рис. 7). На диаграмме состояния выделены области стабильности твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с орторомбической (пр. гр. $Pbnm$), тетрагональной (пр. гр. $I4/mmm$) и кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структурой. Структурный переход порядок \leftrightarrow беспорядок для оксидов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$, $y > 0.5$) относится к фазовым переходам второго рода, граница такого перехода является размытой и не может быть отнесена к строго зафиксированным параметрам, поэтому на диаграмме состояния она проведена пунктирной линией. Заштрихованные поля соответствуют двум типам твердых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что кристаллическая структура твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ существенно зависит от концентрации введенных стронция и железа. При малом содержании стронция сложные оксиды $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0$, $0.0 \leq y \leq 1.0$; $x = 0.1$, $0.4 \leq y \leq 1.0$; $x = 0.2$, $y = 0.9$) имеют орторомбически искаженную структуру перовскита (пр. гр. $Pbnm$); обогащенные стронцием оксиды $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) с малым содержанием железа ($0.1 \leq y \leq 0.5$) кристаллизуются в тетрагональной суперъячейке $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (пр. гр. $I4/mmm$) с упорядоченно расположенными катионами Gd и Sr в А-подрешетке, а оксиды ($0.6 \leq x \leq 0.8$) с большим содержанием железа ($0.6 \leq y \leq 0.9$) – в кубической ячейке со статистически распределенными катионами. Увеличение параметров элементарных ячеек оксидов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с ростом содержания стронция и/или железа связано с размерным эффектом. Содержание кислорода в кобальтитах $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ уменьшается с ростом температуры (что соответствует более восстановительным условиям), с увеличением концентрации стронция (представляющего собой акцепторный тип заместителя Sr'_{Gd}) и в несколько меньшей степени с уменьшением концентрации железа (представляющего собой донорный тип заместителя). Построено изобарно-изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{GdCoO}_3 - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{GdFeO}_3$ при 1373 К на воздухе.

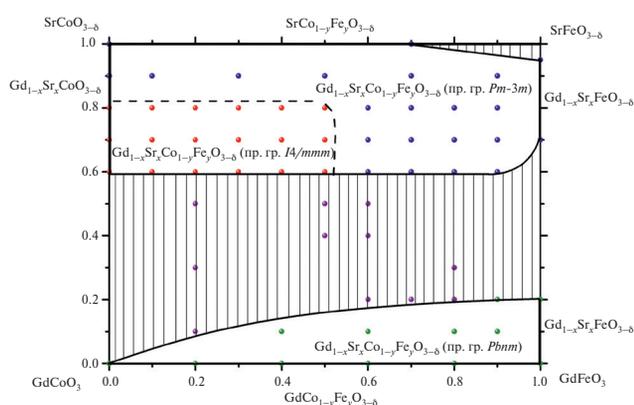


Рис. 7. Изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы $\text{GdCoO}_3 - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{GdFeO}_3$ при 1373 К на воздухе. Зеленые точки отвечают орторомбической структуре $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pbnm$), синие – кубической структуре (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), красные – тетрагональной упорядоченной структуре (пр. гр. $I4/mmm$). Фиолетовые точки соответствуют двухфазной области сосуществования орторомбической и тетрагональной (или кубической) структур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ 123031300049-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю., Гундилович Н.Н. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 88.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23010086>
2. Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1359.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600736>
3. Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1874.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>
4. Калинина М.В., Дюскина Д.А., Полякова И.Г. и др. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 2. С. 158.
<https://doi.org/10.31857/S013266512260087X>
5. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. и др. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.31857/S0132665122600200>
6. Fan H., Liu Z., Wu Y. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2023. V. 21. № 1. P. 289.
<https://doi.org/10.1111/ijac.14490>
7. Lee K.T., Manthiram A. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 4. P. A794.
<https://doi.org/10.1149/1.2172572>
8. Lee K.T., Manthiram A. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 1. P. A197.
<https://doi.org/10.1149/1.1828243>
9. Rossignol C., Ralph J.M., Bae J.-M. et al. // Solid State Ionics. 2004. V. 175. № 1–4. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.021>
10. Takeda Y., Ueno H., Imanishi N. et al. // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 1187.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00285-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00285-8)
11. Ni Q., Chen H., Ge L. et al. // J. Power Sources. 2017. V. 349. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.037>
12. Tong X., Ovtar S., Brodersen K. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 451. P. 227742.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227742>
13. Madathil R.K., Norby T. // Solid State Sci. 2022. V. 124. P. 106801.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106801>
14. Конончук О.Ф., Петров А.Н., Черепанов В.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 9. С. 1963.
15. Vereshchagin S.N., Solovyov L.A., Rabchevskii E.V. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 6112.
<https://doi.org/10.1039/c4cc00913d>
16. Tealdi C., Saiful Islam M., Fisher C. et al. // Prog. Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 491.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.015>
17. Wang X., Huang K., Ma W. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 1093.
<https://doi.org/10.1002/chem.201604065>
18. Liu H., Guo Y., Xie R. et al. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 246. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.072>
19. He J., Sunarso J., Miao J. et al. // J. Hazardous Mater. 2019. V. 369. P. 699.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.070>
20. Li T., Jayathilake R.S., Taylor D.D. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 4929.
<https://doi.org/10.1039/C8CC09573F>
21. Dudnikov V.A., Orlov Y.S., Kazak N.V. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 5. P. 5553.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.013>
22. Reis M.S., Rocco D.L., Caraballo Vivas R.J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 422. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.080>
23. Ryu K.H., Roh K.S., Lee S.J. et al. // J. Solid State Chem. 1993. V. 105. № 2. P. 550.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1247>
24. Zhang L., Li X., Wang F. et al. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 1088.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.105>
25. Long P.T., Manh T.V., Ho T.A. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 15542.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.216>
26. James M., Cassidy D., Goossens D.J. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 6. P. 1886.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.01.012>
27. Alhokbany N., Almotairi S., Ahmed J. et al. // J. King Saud Univer. Sci. 2021. V. 33. P. 101419.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101419>
28. Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V. et al. // Solid State Ionics. 1995. V. 80. P. 189.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00114-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00114-1)
29. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Barkhatova L.Yu. et al. // Ionics. 1998. V. 4. № 3–4. P. 309.
<https://doi.org/10.1007/BF02375959>

30. *James M., Tedesco T., Cassidy D.J. et al.* // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. P. 990.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.02.020>
31. *Park S., Choi S., Shin J. et al.* // J. Power Sources. 2012. V. 210. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.018>
32. *Aksenova T.V., Efimova T.G., Lebedev O.I. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. V. 248. P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.002>
33. *James M., Avdeev M., Barnes P. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 8. P. 2233.
<https://doi.org/10.1002/chin.200835004>
34. *Dudnikov V.A., Orlov Y.S., Kazak N.V. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 9. P. 10299.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.037>
35. *Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Shishkina N.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2017. V. 655. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.003>
36. *Dudnikov V.A., Orlov Yu.S., Gavrilkin S.Yu. et al.* // J. Phys. Chem. 2016. V. 120. P. 13443.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04810>
37. *Maklakova A.V., Baten'kova A.S., Vlasova M.A. et al.* // Solid State Sci. 2020. V. 110. P. 106453.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106453>
38. *Дудников В.А., Казак Н.В., Орлов Ю.С. и др.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 4. С. 737.
<https://doi.org/10.1134/S0044451019040175>
39. *Istomin S.Y., Drozhzhin O.A., Svensson G.* // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 539.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.029>
40. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F. et al.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 1. P. 69.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90066-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90066-7)
41. *James M., Morales L., Wallwork K. et al.* // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.244>
42. *Qiu L., Ichikawa T., Hirano A. et al.* // Solid State Ionics. 2002. V. 158. № 1–2. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00757-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00757-9)
43. *Dyck C.R., Yu G., Krstic V.D.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 801. P. 114.
<https://doi.org/10.1557/PROC-801-BB3.4>
44. *Aksenova T.V., Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya. et al.* // Prog. Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.03.001>
45. *Elkalashy Sh.I., Gilev A.R., Aksenova T.V. et al.* // Solid State Ionics. 2018. V. 31. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.028>
46. *Xu Q., Huang D., Chen W. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 429. № 1–2. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.005>
47. *Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Thomas J.K.* // Mater. Sci. Eng., B. 2002. V. 90. № 3. P. 278.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00058-2)
48. *Lee K.T., Manthiram A.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 17–18. P. 1521.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.002>
49. *Riza F., Ftikos Ch., Tietz F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. № 10–11. P. 1769.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00112-1)
50. *Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Urusova A.S. et al.* // Solid State Ionics. 2016. V. 295. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.08.005>
51. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
52. *Maklakova A.V., Vlasova M.A., Volkova N.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. P. 160794.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160794>
53. *Khvostova L.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya. et al.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 29. № 25. P. 102885.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102885>
54. *Volkova N.E., Maklakova A.V., Gavrilova L.Ya. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 26. P. 3285.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700321>
55. *Aksenova T.V., Mysik D.K., Cherepanov V.A.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1344.
<https://doi.org/10.3390/catal12111344>
56. *Tsipis E.V., Naumovich E.N., Patrakeev M.V. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2021. V. 25. P. 2777.
<https://doi.org/10.1007/s10008-021-05023-8>
57. *Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N.* // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90137-6)
58. *Huheey J.I.* Inorganic Chemistry. N.Y.: Harper & Row, 1983.
59. *Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 10. P. 1480.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.03.010>
60. *Grenier J.C., Fournes L., Pouchard M. et al.* // Mater. Res. Bull. 1986. V. 21. № 4. P. 441.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90009-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90009-7)
61. *Takeda T., Watanabe H.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1972. V. 33. № 4. P. 973.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.33.973>

PHASE EQUILIBRIA, CRYSTAL STRUCTURE AND OXYGEN
NONSTOICHIOMETRY OF COMPLEX OXIDES FORMED IN THE SYSTEM
 $\text{GdCoO}_3\text{--SrCoO}_{3-\delta}\text{--SrFeO}_{3-\delta}\text{--GdFeO}_3$

T. V. Aksenova^{a,*}, E. E. Solomakhina^a, A. S. Urusova^a, V. A. Cherepanov^a

^a*Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: TV.Aksenova@urfu.ru*

The phase equilibria in the quasi-quaternary $\text{GdCoO}_3\text{--SrCoO}_{3-\delta}\text{--SrFeO}_{3-\delta}\text{--GdFeO}_3$ system have been studied at 1373 K in air. The homogeneity ranges and crystal structure of solid solutions of general composition $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ have been determined. Depending on the concentration of introduced strontium and iron, the $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ oxides crystallize in orthorhombic ($x = 0.1$ and $0.4 \leq y \leq 1.0$; $x = 0.2$ and $y = 0.9$, sp. gr. *Pbnm*), tetragonal ($0.6 \leq x \leq 0.8$ and $0.1 \leq y \leq 0.5$, sp. gr. *I4/mmm*) or cubic ($x = 0.9$ and $0.1 \leq y \leq 0.9$; $0.6 \leq x \leq 0.8$ and $0.6 \leq y \leq 0.9$, sp. gr. *Pm-3m*) perovskite structure. Structural parameters were determined for all single-phase samples. An increase in the concentration of strontium and iron leads to an increase in the unit cell parameters of the $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ oxides. It has been shown that the oxygen content in $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ cobaltites, determined by thermogravimetric analysis, decreases with increasing temperature and strontium content in the samples. An isobaric-isothermal phase diagram of the $\text{GdCoO}_3\text{--SrCoO}_{3-\delta}\text{--SrFeO}_{3-\delta}\text{--GdFeO}_3$ system at 1373 K in air was constructed.

Keywords: complex oxides, X-ray phase analysis, crystal structure, thermogravimetric analysis, oxygen nonstoichiometry, phase diagram

КОМПЛЕКСНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ Li, Fe, Al и Cu ИЗ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ LFP АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. А. М. Саломатин^{a, b}, И. В. Зиновьева^a, Ю. А. Заходяева^{a, *}, А. А. Вошкин^a

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

^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Покровский бул., 11, Москва, 109028 Россия

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

Поступила в редакцию 02.03.2024 г.

После доработки 29.03.2024 г.

Принята к публикации 02.04.2024 г.

Исследовано комплексное выщелачивание катодного и анодного материалов литий-железо-фосфатных аккумуляторов. Установлено влияние природы минеральной кислоты (азотной, серной, соляной) на степень выщелачивания Li, Fe, Al и Cu. В качестве наиболее подходящего выщелачивающего агента выбрана соляная кислота. Изучено влияние параметров процесса выщелачивания активных материалов: времени процесса, температуры, концентрации соляной кислоты, соотношения твердое тело : жидкость. Для полного выщелачивания меди в качестве окислителя использована перекись водорода. Установлены условия наиболее полного извлечения целевых элементов: 25°C, 2 ч, 2 М раствор соляной кислоты, 0,05 М раствор H₂O₂, соотношение твердое тело : жидкость = 1 : 50. Показана возможность достаточного полного выщелачивания основных элементов из отработанных LFP-аккумуляторов при комнатной температуре.

Ключевые слова: выщелачивание, литий-ионные аккумуляторы, катод, анод, ионы металлов

DOI: 10.31857/S0044457X24070158, EDN: XNATAH

ВВЕДЕНИЕ

Согласно резолюции Генеральной ассамблеи ООН “Повестка дня на период до 2030 г.”, одной из целей в области устойчивого развития является обеспечение перехода к рациональным моделям потребления и производства [1]. Ключевой этап такого перехода — создание энерго- и материалосберегающих технологий, которые в будущем позволят увеличить повторное использование природных материалов и свести постоянные затраты невозобновляемых ресурсов к минимуму.

Спрос на литий-ионные аккумуляторы в 2022 г. вырос на 65% по сравнению с 2021 г., что в основном является результатом роста продаж персональных электромобилей [2]. Рынок одного из распространенных типов литий-ионных аккумуляторов — литий-железо-фосфатного (LFP) — достиг исторического максимума в связи с его активным использованием в электромобилях китайского производства [3, 4]. Батареи LFP различаются по составу, однако

основными элементами, входящими в состав батарей, являются железо и фосфор [5]. Увеличение использования LFP приводит к необходимости разработки современных технологий для его переработки.

К наиболее развивающимся методам переработки химических источников тока относится гидрометаллургический [6, 7], который обладает рядом достоинств по сравнению с энергозатратным и часто неселективным пирометаллургическим методом [8]. Традиционно гидрометаллургический метод включает в себя механический разбор разряженной батареи и удаление нерастворимых составных элементов, очистку и разделение полученных материалов, растворение (ключевой этап), дальнейшее выделение и разделение металлов из раствора [9].

В связи с этим первичной наукоёмкой задачей в гидрометаллургической переработке аккумуляторов является эффективный перевод твердых компонентов в раствор (выщелачивание). Для этой задачи успешно применяются рас-

творы минеральных кислот [10–14]. Для увеличения эффективности или селективности процесса помимо варьирования таких параметров, как время выщелачивания, температура и концентрация кислоты, к минеральным кислотам часто добавляют различные окислители [15, 16]. Так, при выщелачивании раствором серной кислоты катодного материала состава LiFePO_4 показано, что добавление H_2O_2 в мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Li} = 2$ позволяет достичь селективного выщелачивания лития 96.8% даже при сравнительно низких концентрациях H_2SO_4 (0.3 моль/л) за 120 мин при 60°C [17]. Другим окислителем, использование которого описано в литературе, для выщелачивания LiFePO_4 является NaClO . В системе с 0.6 М раствором соляной кислоты гипохлорит натрия в соотношении с литием 1 : 0.6 позволяет достичь селективного выщелачивания лития >95% при степени выщелачивания железа <0.1% за 20 мин при температуре 15°C [18].

Интересным направлением исследований в процессах выщелачивания активных материалов аккумуляторов является применение гидрофильных глубоких эвтектических растворителей [19, 20]. Они уже проявили себя как перспективные выщелачивающие агенты в извлечении металлов [13, 21, 22], однако их применение ограничивается сложностью последующего извлечения и разделения металлов из раствора, в связи с чем их использование в процессах выщелачивания в настоящее время значительно уступает минеральным кислотам [23].

Ценные материалы из литий-железо-фосфатных аккумуляторов содержатся как в катодном, так и в анодном материале. В процессе перемещения ионов лития между анодным и катодным электродами для накопления и высвобождения энергии часть ионов лития попадает в поры графита. Также этап полного механического отделения катода от анода, необходимый для селективности описанных выше методов, является достаточно трудозатратным. В связи с этим интерес представляет совместное выщелачивание катода и анода LFP-аккумуляторов, не описанное ранее в литературе. Поэтому целью данной работы является разработка эффективного метода совместного выщелачивания катода и анода LFP-аккумулятора при комнатных условиях, а также подбор оптимальных условий для получения раствора, пригодного для дальнейшей экстракции. Для этого были изучены со-

ставы исходных материалов и количественные характеристики выщелачивания минеральными кислотами при различных условиях, в том числе в присутствии окислителя.

Настоящая работа направлена на увеличение эффективности выщелачивания ценных элементов (Li, Fe, Al, Cu), содержащихся в отработанных LFP-аккумуляторах, а также на уменьшение воздействия на окружающую среду путем приближения к нулевой эмиссии отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катодного и анодного материалов были взяты из отработанного аккумулятора типа LFP (IFR 18650, LiFePO_4 , 3.2 В, 1500 мАч). Перед началом работы аккумулятор был полностью разряжен и механически разобран на основные составные части (пластиковая оболочка, металлический корпус, анодный и катодный материалы, сепаратор). Полученные катодный и анодный материалы были высушены при 100°C в течение суток. Масса катодного материала составляла 13.18 г, анодного – 11.43 г. Соотношение катод : анод в экспериментах было принято в соответствии с соотношением в аккумуляторе 1.15 : 1.

Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) пленку анода приклеивали к пластилину и выравнивали по поверхности кюветы. В случае образцов катода было подготовлено три пробы: 1) пленка, утопленная в пластилине, выровненная по поверхности кюветы; 2) аккуратно счищенный с поверхности пленки порошок; 3) подложка без нанесенного порошка, приклеенная на пластилин и выровненная по поверхности бесфоновой кюветы. Анализ всех проб проводили с помощью универсального рентгеновского дифрактометра DX2700BH (Наоуан Instrument Co., КНР), оснащенного анодом с CuK_α -излучением, SDD-детектором Ketek. Съемку проводили в режиме фиксированной выдержки в точке с шагом 0.02, шелевой геометрии: DS, SS 1°, RS 0.2 мм. Также был выполнен анализ образцов катода с помощью универсального рентгеновского дифрактометра DX27-mini (Наоуан Instrument Co., КНР), оснащенного анодом с CoK_α -излучением, Fe-фильтром и позиционно-чувствительным детектором Pixet-1D. Съемку проводили в режиме фиксированной скорости 3 град/мин, шель DS 1°. Качественный РФА осуществляли в программном обеспече-

нии Crystallographica Search-Match, оснащенном кристаллографической базой данных PDF2.

Качественный состав катодных и анодных материалов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр СПЕКТРОСКАН-МАКС GVM, Спектрон, Россия). Для анализа использовали поверхности материалов без отделения их от алюминиевой и медной подложек.

Эксперименты по выщелачиванию проводили в двугорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной системой контроля температуры, обратным холодильником и магнитной мешалкой (US-4150D, ULAB, Китай; скорость перемешивания 300 ± 20 об/мин, точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$ ($< 100^\circ\text{C}$); $\pm 1\%$ ($> 100^\circ\text{C}$), точность контроля температуры $\pm 0.2^\circ\text{C}$). Для изучения эффективности выщелачивания в зависимости от условий проведения процесса использовали серную кислоту марки “х. ч.” (СпектроХим), соляную кислоту “х. ч.” (Aldosa), азотную кислоту “х. ч.” (Aldosa) и перекись водорода “ос. ч.” (37%, Химмед). Катодный и анодный материалы перед растворением взвешивали на аналитических весах AND HR-100AZ (Япония). Заранее приготовленные растворы выщелачивающих агентов помещали в колбу и добавляли измельченные катодный и анодный материалы. Смесь выдерживали при различных температурах в течение варьированного времени проведения процесса при постоянном перемешивании. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и разбавляли для последующего анализа. Концентрацию металлов в полученных растворах выщелачивания определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Thermo Scientific ICAP PRO XP (США). Относительная погрешность определения не превышала 1%. Достоверность полученных результатов была проверена путем анализа стандартных образцов (NPS, США) и модельных смесей на их основе.

Для достоверного определения количественного содержания элементов в составе катодных и анодных материалов проводили полное выщелачивание в царской водке при трех различных соотношениях твердое тело : жидкость (тв : ж) = 1 : 50, 1 : 25 и 1 : 10 и температуре 80°C в течение 6 ч.

Степень выщелачивания металлов (L , %) рассчитывали как отношение количества металла в полученном растворе выщелачивания к количеству металла в растворе полного выщелачивания:

$$L(\%) = \frac{n_{\text{водн}}}{n_{\text{полн}}} \times 100,$$

где $n_{\text{водн}}$ — количество металла в водной фазе после выщелачивания, $n_{\text{полн}}$ — количество металла в растворе полного выщелачивания.

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии из трех экспериментов и обработаны методами математической статистики: относительное стандартное отклонение 1–2%, относительная погрешность не более 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование активных материалов LFP-аккумулятора

В рамках данного исследования проведен качественный и количественный анализ активных материалов из отработанного LFP-аккумулятора.

На рис. 1–3 представлены дифрактограммы катода и анода. Съемку образца пленки анода проводили с точкой экспозиции 0.2 в интервале углов 2θ 20° – 120° в течение 20 мин. По данным

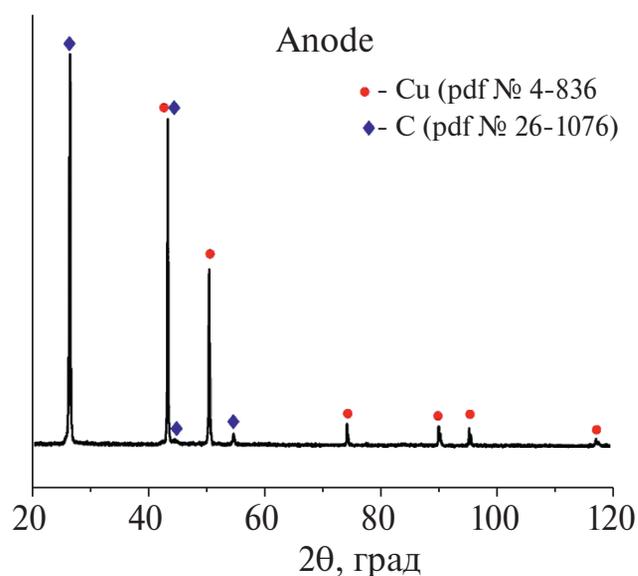


Рис. 1. Дифрактограмма образца пленки анода, полученная на CuK_α -излучении.

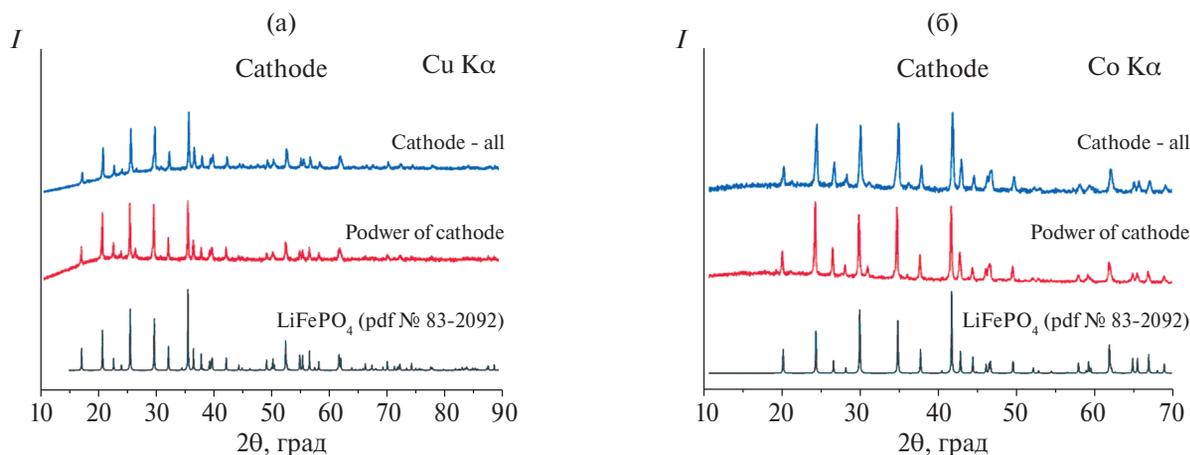


Рис. 2. Дифрактограммы образцов катода, полученные на $\text{CuK}\alpha$ - (а) и $\text{CoK}\alpha$ -излучении (б).

РФА установлена смесь фаз Cu (pdf № 4-836) и C (pdf № 26-1076) (рис. 1), что подтверждает предполагаемый состав пленки анода — медная подложка с нанесенным на нее графитом.

Съемку образцов проводили на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с точкой экспозиции 3 в интервале углов 2θ 10° – 90° в течение 4.5 ч. По данным РФА (рис. 2а), в обоих образцах установлена одна фаза LiFePO_4 (pdf № 83-2092). Отмечено, что на малых углах происходит “рост” базовой линии по шкале интенсивности, что можно объяснить эффектом флуоресценции от Fe. Поэтому данные образцы были сняты на $\text{CoK}\alpha$ -излучении (скорость 3 град/мин, 2θ 10° – 70° , 25 мин на образец). РФА показал отсутствие “роста” базовой

линии по шкале интенсивности (рис. 2б), что подтверждает регистрацию явления флуоресценции образцов на медном излучении.

Съемку подложки катода проводили на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с точкой экспозиции 8 в интервале углов 2θ 25° – 120° в течение 9 ч. По данным РФА установлена смесь фаз CaCO_3 (pdf № 72-1651) и Al (pdf № 4-787) (рис. 3).

Количественный РФА был выполнен с помощью ПО MDI Jade 6.5. По результатам анализа установлен массовый и объемный состав подложки на поверхности: CaCO_3 — 42.8 мас. % (42.8 об. %), Al — 57.2 мас. % (57.2 об. %). Также возможно присутствие аморфной фазы порядка 1%. По результатам РФА частично подтвержден предполагаемый состав катода — алюминиевая подложка с нанесенным на нее порошком LiFePO_4 . Подложка представляет собой смесь алюминия и кальцита.

Состав поверхности катодного и анодного материалов исследован методом рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1). Данный метод не позволяет оценить содержание некоторых элементов, в том числе лития, углерода и кислорода [24], поэтому массовые проценты в таблице указаны без их учета. Из полученных данных видно, что основными элементами в этих материалах являются Fe, P, Cu и Al. Их содержание установлено неточно, поскольку они находятся в основном в подложке, на которую нанесен катодный порошок. Также найдены следовые количества Si, Mn, Ti, S и Cr, однако их извлечение нецелесообразно и в дальнейшем рассматриваться не будет.

Анализ полученного раствора полного выщелачивания в смеси соляной и азотной кислот

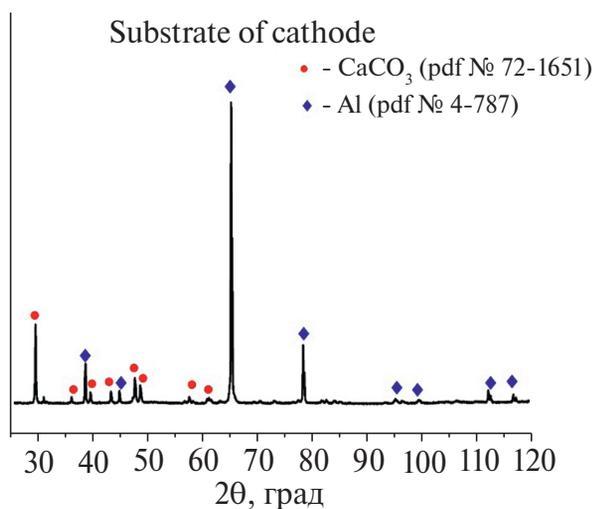


Рис. 3. Дифрактограмма подложки катода, полученная на $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Таблица 1. Состав поверхности катодного и анодного материалов, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа

Элемент	Катодный материал, мас. %	Анодный материал, мас. %
Fe	72.43	0.13
P	24.56	3.42
Si	0.98	–
Al	0.94	0.61
Mn	0.56	–
S	0.12	0.45
Ti	0.33	–
Cr	0.06	–
Cu	0.02	92.58

Таблица 2. Количественное содержание элементов в растворе полного выщелачивания катода и анода

Элемент	мг/л	Элемент	мг/л
Li	840	Ca	300
P	3690	Mn	41
Fe	6107	S	23
Cu	6841	Si	9
Al	2680	Cr	3

был выполнен методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Результат показан в табл. 2, из которой видно, что основными металлами (за исключением незначительных количеств Ca и Mn), содержащимися в активных материалах, являются Li, Fe, Cu и Al.

Выщелачивание активных материалов LFP-аккумулятора

Для оптимизации условий комплексного кислотного выщелачивания катодного и анодного материалов LFP-аккумуляторов исследовано влияние природы минеральной кислоты, времени протекания процесса, температуры, добавления окислителя, соотношения жидкости и твердого вещества на эффективность растворения основных элементов – Li, Fe, Al, Cu.

В качестве выщелачивающих агентов были выбраны наиболее распространенные и коммерчески доступные водные растворы минеральных кислот: HCl, H₂SO₄ и HNO₃.

Одной из ключевых характеристик выщелачивания как с научной, так и с практической точки зрения, является время протекания

процесса. Для изучения влияния времени на эффективность выщелачивания были проведены эксперименты длительностью от 15 до 180 мин. Остальные параметры процесса были неизменными: исходная концентрация кислоты 2 моль/л, соотношение тв : ж = 1 : 25, температура 25°C. Экспериментальные данные по выщелачиванию железа, лития, алюминия и меди из активных материалов LFP-аккумулятора растворами соляной, серной и азотной кислот показаны на рис. 4.

При выщелачивании раствором соляной кислоты эффективность выщелачивания для Fe, Li и Al практически достигает своего максимума в данных условиях уже через 15 мин и лишь незначительно меняется с течением времени (<5%), однако для Cu увеличение времени протекания процесса с 15 до 180 мин приводит к многократному увеличению степени выщелачивания – от 1.9 до 27.8%. Вероятнее всего, это связано с тем, что образующийся хлорид меди(II) отравляет поверхность непрореагировавшей меди и приводит к постепенному увеличению скорости реакции.

При использовании раствора азотной кислоты полученная зависимость несколько отличается. Cu растворяется полностью уже через 15 мин, а степень выщелачивания Fe и Li остается постоянной (88 и 75%) независимо от времени проведения. Сравнительно низкая эффективность выщелачивания Al связана с тем, что алюминий первично покрыт оксидной пленкой стабильного и малорастворимого в азотной кислоте Al₂O₃. Раствор серной кислоты проявляет высокую способность к селективному выщелачиванию Li и Fe: за короткое время (15 мин) степень их выщелачивания составляет 96 и 100% соответственно, тогда как степень выщелачивания Cu даже при 180 мин составляет <1%. Эффективность выщелачивания Al постепенно возрастает с течением времени: с 16.2% за 15 мин до 52.2% за 180 мин.

Изучена кинетика выщелачивания катодного и анодного материалов соляной кислотой при температуре 80°C. Показанная на рис. 5 зависимость степени выщелачивания от времени практически полностью совпадает с зависимостью при комнатной температуре. Следовательно, данный процесс можно проводить при комнатной температуре без каких-либо потерь, что является безусловным преимуществом.

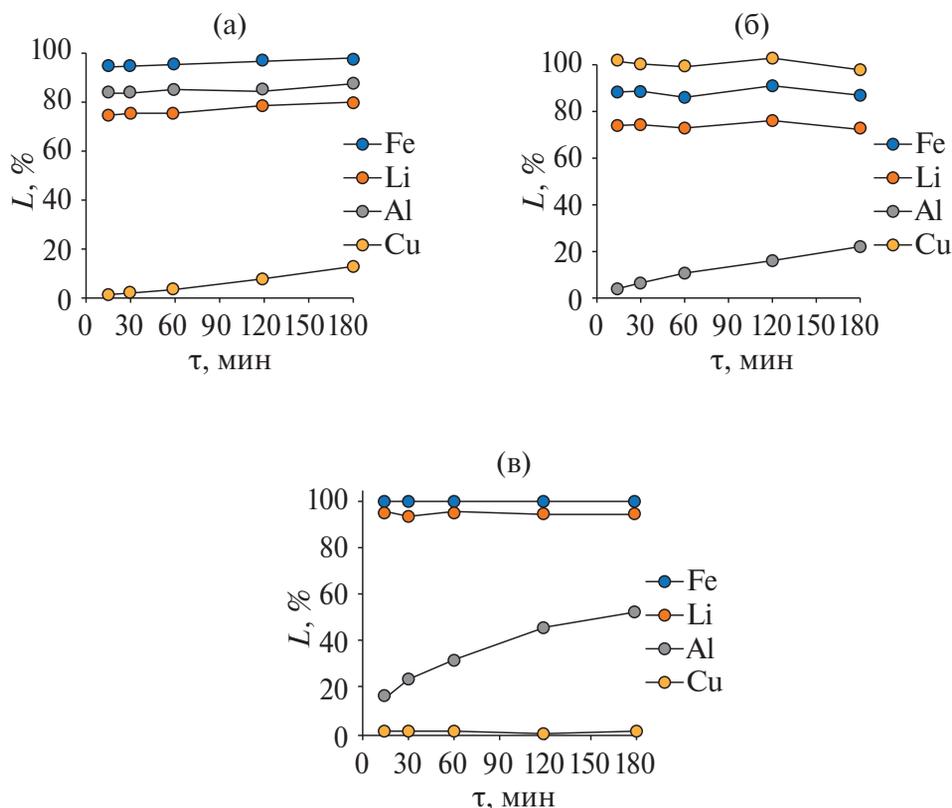


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания металлов от времени протекания процесса для ряда минеральных кислот: а – HCl, б – HNO₃, в – H₂SO₄.

По причине того, что анион Cl⁻ образует с железом(III) и медью(II) более стабильные анионные комплексы, чем нитрат-анион (что удобнее для дальнейшей анионообменной экстракции), и из-за эффективности выщелачивания для дальнейших исследований в качестве оптимальной выбрана соляная кислота.

В диапазоне концентраций HCl от 1 до 4 моль/л (рис. 6) наблюдается незначительный рост (<7%) степени выщелачивания Fe, Li и Al, в то же время степень выщелачивания Cu при концентрации соляной кислоты 1 моль/л максимальна в данном диапазоне и составляет 44.1%, при увеличении концентрации она падает и находится на уровне 20%.

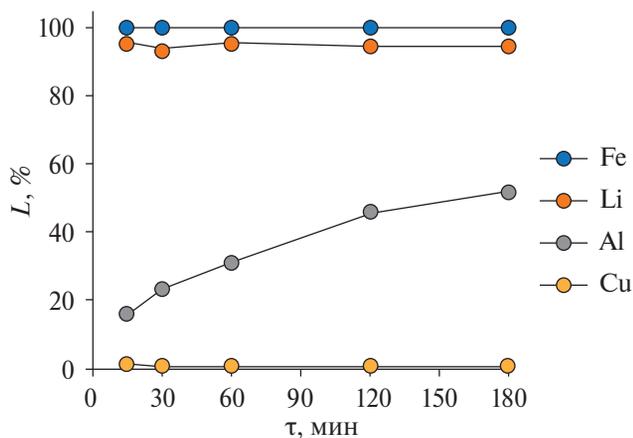


Рис. 5. Зависимость степени выщелачивания металлов от времени для раствора HCl (тв : ж = 1 : 25, 80°C, 2 моль/л).

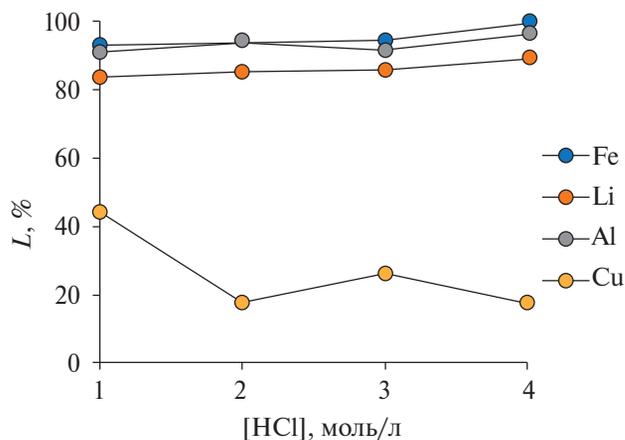


Рис. 6. Зависимость степени выщелачивания от концентрации раствора HCl (тв : ж = 1 : 25, 25°C, 120 мин).

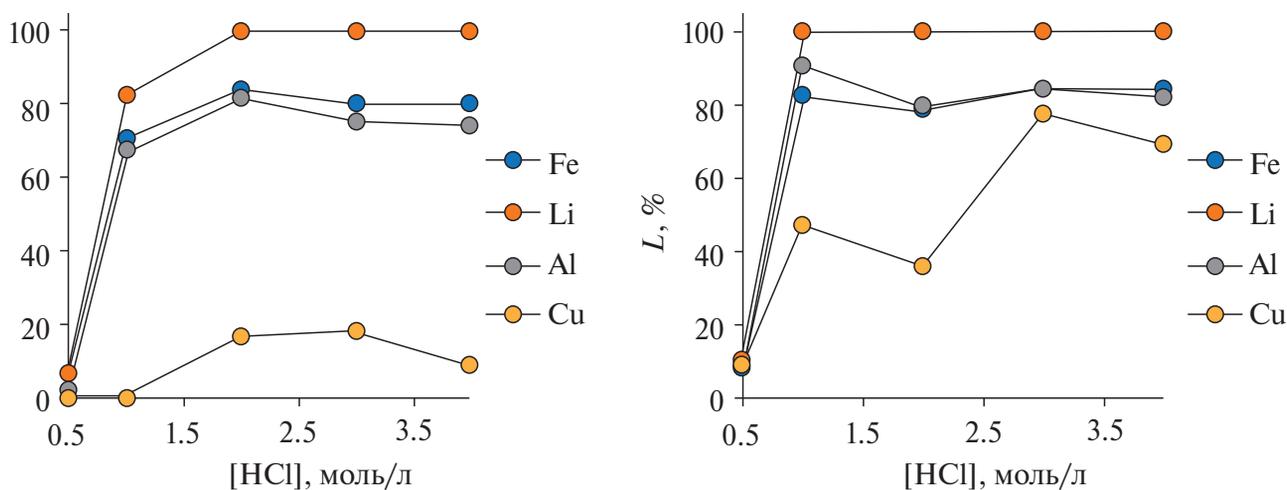
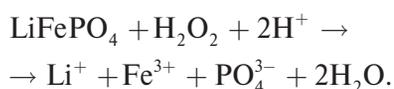


Рис. 7. Зависимость степени выщелачивания от концентрации HCl (25°C, 120 мин) при соотношении тв : ж = 1 : 10 (а), 1 : 50 (б).

Установлена также зависимость степени выщелачивания от концентрации HCl в диапазоне от 0.5 до 4 моль/л при соотношении фаз 1 : 10 и 1 : 50 (рис. 7).

Зависимости имеют ряд сходств: при минимальной концентрации кислоты 0.5 моль/л степень извлечения всех металлов составляет <10%. Литий при обоих соотношениях выщелачивается полностью при концентрации кислоты >1 моль/л. Также увеличение концентрации кислоты с 2 до 4 моль/л в обоих случаях не приводит к изменению степени выщелачивания железа и алюминия. Медь лучше выщелачивается при соотношении 1 : 50, вероятнее всего, по причине лучшего образования комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, который катализирует растворение металлической меди [25].

Для более полного выщелачивания меди использовали окислитель – H_2O_2 , который успешно применялся в качестве окислителя для железа в аналогичном выщелачивании катода LFP [5]. Его достоинствами являются коммерческая доступность, экологичность и отсутствие продуктов, мешающих дальнейшей экстракции. В данном случае растворение LiFePO_4 происходит в соответствии со следующей реакцией:



Проводили выщелачивание 2 М раствором HCl при комнатной температуре в течение 120 мин при различных концентрациях перек-

сида водорода в диапазоне от 0.05 до 0.5 моль/л (рис. 8).

Из полученной зависимости видно, что даже при концентрации H_2O_2 0.05 моль/л степень выщелачивания Cu возрастает с 17.3 до 100%, в то же время степень выщелачивания Fe, Li и Al возрастает не так существенно. Последующее увеличение концентрации пероксида водорода практически не влияет на эффективность выщелачивания Li, Al и Cu по сравнению с 0.05 М раствором H_2O_2 . Степень выщелачивания железа при концентрации пероксида водорода от 0.05 до 0.2 моль/л остается на уровне 94%, однако при увеличении концентрации от 0.2 до 0.3 моль/л она снижается до 76.9%, а при последующем увеличении концентрации пероксида водорода изменяется мало.

Исследовано также выщелачивание в присутствии H_2O_2 при соотношении тв : ж = 1 : 10 и 1 : 25 (рис. 9).

Для эффективного выщелачивания меди оптимальным является соотношение 1 : 50 при минимальной концентрации пероксида водорода 0.05 моль/л, так как в этих условиях медь выщелачивается количественно. Литий растворяется полностью независимо от добавления H_2O_2 аналогично железу и алюминию: степени их выщелачивания при обоих соотношениях составляют ~80% и практически не меняются в зависимости от концентрации перекиси водорода.

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности достаточного пол-

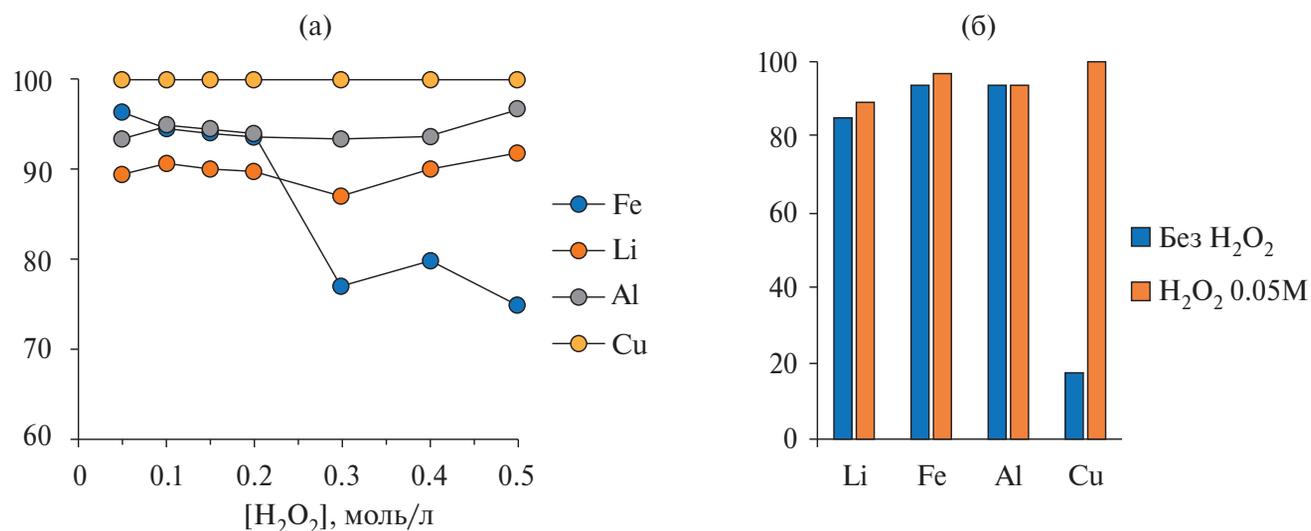


Рис. 8. Зависимость степени выщелачивания от концентрации H_2O_2 (тв : ж = 1 : 25, 25°C, 120 мин, 2 моль/л HCl).

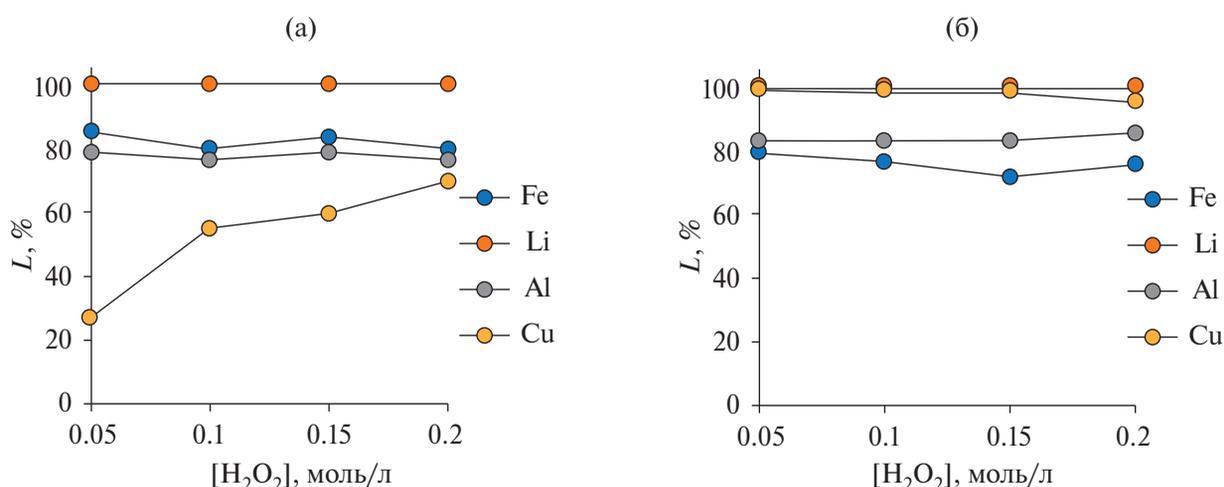


Рис. 9. Зависимость степени выщелачивания от концентрации H_2O_2 (25°C, 120 мин, 2 моль/л HCl) при соотношениях тв : ж = 1 : 10 (а), 1 : 50 (б).

ного выщелачивания основных элементов из отработанных LFP-аккумуляторов при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый эффективный метод комплексного выщелачивания Li, Fe, Al и Cu из активных материалов LFP-аккумулятора. Установлен качественный и количественный состав исследуемого аккумулятора. Определены условия выщелачивания, при которых достигается наиболее полное извлечение целе-

вых элементов: 25°C, 120 мин, 2 М раствор HCl, 0.05 М раствор H_2O_2 , соотношение твердое тело : жидкость = 1 : 50. Следует отметить, что процесс выщелачивания с использованием соляной кислоты и перекиси водорода обеспечивает максимальное использование ресурсов отработанного активного материала LFP-аккумуляторов, что имеет широкие перспективы для промышленного применения. Из полученных растворов выщелачивания Li, Fe, Al и Cu могут быть выделены с помощью экстракционного метода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-10275, <https://rscf.ru/project/23-79-10275/>).

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The United Nations* // 2015.
2. *The Global EV Outlook* // 2023. <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2023>
3. *Fallah N., Fitzpatrick C.* // *J. Energy Storage*. 2023. V. 68. P. 107740. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107740>
4. *Fan T., Liang W., Guo W. et al.* // *J. Energy Storage*. 2023. V. 71. P. 108126. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108126>
5. *Hu J., Huang W., Yang L. et al.* // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 28. P. 15036. <https://doi.org/10.1039/D0NR03776A>
6. *Yao Y., Zhu M., Zhao Z. et al.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 11. P. 13611. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>
7. *Davis K., Demopoulos G.P.* // *RSC Sustain*. 2023. V. 1. № 8. P. 1932. <https://doi.org/10.1039/D3SU00142C>
8. *Dobó Z., Dinh T., Kulcsár T.* // *Energy Reports*. 2023. V. 9. P. 6362. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.05.264>
9. *Zhou L.-F., Yang D., Du T. et al.* // *Front. Chem.* 2020. V. 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.578044>
10. *Vasconcelos D. da S., Tenório J.A.S., Botelho Junior A.B. et al.* // *Metals (Basel)*. 2023. V. 13. № 3. P. 543. <https://doi.org/10.3390/met13030543>
11. *Aaltonen M., Peng C., Wilson B.P. et al.* // *Recycling*. 2017. V. 2. № 4. P. 20. <https://doi.org/10.3390/recycling2040020>
12. *Song D., Wang T., Liu Z. et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 1. P. 107102. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107102>
13. *Федорова М.И., Левина А.В., Заходяева Ю.А. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 7. С. 1000. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070091>
14. *Кожевникова А.В., Уварова Е.С., Милевский Н.А. и др.* // *Теорет. основы хим. технологии*. 2023. Т. 57. № 5. С. 553. <https://doi.org/10.31857/S0040357123050111>
15. *Nicol M.J.* // *Hydrometallurgy*. 2020. V. 193. P. 105328. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105328>
16. *Huang Z., Chen T., Zhou Y. et al.* // *Processes*. 2020. V. 8. № 12. P. 1534. <https://doi.org/10.3390/pr8121534>
17. *Li H., Xing S., Liu Y. et al.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 9. P. 8017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01594>
18. *Liu W., Li K., Wang W. et al.* // *Can. J. Chem. Eng.* 2023. V. 101. № 4. P. 1831. <https://doi.org/10.1002/cjce.24617>
19. *Gradov O.M., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A. et al.* // *Metals (Basel)*. 2021. V. 11. № 12. P. 1964. <https://doi.org/10.3390/met11121964>
20. *Зиновьева И.В., Федоров А.Я., Милевский Н.А. и др.* // *Теорет. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 4. С. 480. <https://doi.org/10.31857/S0040357121040199>
21. *Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A. et al.* // *Processes*. 2022. V. 10. № 12. P. 2671. <https://doi.org/10.3390/pr10122671>
22. *Dong L., Li Y., Shi P. et al.* // *J. Power Sources*. 2023. V. 582. P. 233564. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233564>
23. *Binnemans K., Jones P.T.* // *J. Sustain. Metall.* 2023. V. 9. № 2. P. 423. <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00681-6>
24. *Kadachi A.N., Al-Eshaikh M.A.* // *X-Ray Spectrometry*. 2012. V. 41. № 5. P. 350. <https://doi.org/10.1002/xrs.2412>
25. *Iwai M., Majima H., Awakura Y.* // *Hydrometallurgy*. 1988. V. 20. № 1. P. 87. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(88\)90028-X](https://doi.org/10.1016/0304-386X(88)90028-X)

CO-LEACHING OF Li, Fe, Al, AND Cu FROM ACTIVE MATERIALS OF LFP BATTERIES

A. M. Salomatin^{a, b}, I. V. Zinov'eva^a, Yu. A. Zakhodyaeva^{a, *}, A. A. Voshkin^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, 119071 Russia*

^b*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 109028 Russia*

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

Co-leaching of the cathode and anode materials of lithium iron phosphate (LFP) batteries was studied. It was determined that the nature of mineral acid (nitric, sulfuric, hydrochloric) affects the degree of leaching of Li, Fe, Al, and Cu. Hydrochloric acid was chosen as the most suitable leaching agent. The effect of the following parameters of the leaching of active materials was investigated: process duration, temperature, hydrochloric acid concentration, and solid : liquid ratio. For complete leaching of copper, hydrogen peroxide was used as an oxidizing agent. The conditions for the most complete extraction of target elements were found to be 25°C, 2 h, 2 M hydrochloric acid solution, 0.05 M H₂O₂ solution, solid : liquid ratio 1 : 50. The possibility of sufficiently complete leaching of the main elements from spent LFP batteries at room temperature was demonstrated.

Keywords: leaching, lithium-ion batteries, cathode, anode, metal ions

УДК 544.77

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

© 2024 г. Н. М. Мурашова^{а,*}, М. Ю. Купцова^а, П. О. Токарев^а

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

*e-mail: natur_home@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2024 г.

После доработки 06.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Впервые показана возможность синтеза наночастиц оксида цинка при переработке гальванических шламов методом микроэмульсионного выщелачивания и последующего осаждения наночастиц в этой микроэмульсии. На модельных системах с ZnO и Zn(OH)₂ изучено выщелачивание цинка в обратные микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–вода, содержащие в качестве экстрагента ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту, капроновую кислоту или смесь трибутилфосфата и уксусной кислоты. Наилучшие результаты выщелачивания получены для микроэмульсии с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой. На модельной системе гидроксид цинка, загрязненный гидроксидом железа(III), показана возможность селективного извлечения цинка в микроэмульсию. Разработан метод синтеза наночастиц, включающий микроэмульсионное выщелачивание цинка, отделение непрореагировавшей твердой фазы, осаждение наночастиц ZnO из микроэмульсии водным раствором NaOH, отделение осадка, его промывание и высушивание. При использовании модельной системы с ZnO этим методом синтезированы сферические наночастицы диаметром 34 ± 9 нм (по данным просвечивающей электронной микроскопии), анализ дифрактограммы показал, что был получен ZnO.

Ключевые слова: микроэмульсия, выщелачивание, синтез наночастиц, переработка гальванических шламов

DOI: 10.31857/S0044457X24070167, EDN: XNASUQ

ВВЕДЕНИЕ

Шламы, образующиеся в процессе очистки сточных вод гальванических производств реагентными методами, представляют серьезную опасность для окружающей среды; в зависимости от состава они относятся к 1–4 классу опасности. Гальванические шламы утилизируют следующим образом. Их используют в промышленности строительных материалов для производства кирпича, бетона, асфальтобетона и компонентов строительной керамики; в производстве фриттовых глазурей; перерабатывают методами пиро- и гидрометаллургии. Гидрометаллургическая переработка чаще всего включает растворение шлама или выщелачивание металлов и последующие стадии осаждения, жидкостной экстракции, ионного обмена или электролиза, необходимые для извлечения и очистки ценных компонентов. В результате гидрометаллургической переработки получают концентрированные растворы

солей металлов, сами металлы (при электролизе) или оксиды металлов для производства пигментов [1–5].

В последнее время активно разрабатываются новые процессы переработки техногенных отходов с получением наночастиц (НЧ) металлов или их соединений. Предполагается использовать в дальнейшем синтезированные НЧ в составе функциональных наноматериалов, например катализаторов, сенсоров и антимикробных средств. Такой подход делает процессы переработки техногенных отходов экономически более эффективными, так как НЧ и наноматериалы имеют высокую стоимость [6, 7]. Например, описан сольвотермальный способ получения НЧ оксида цинка размером ~ 5 нм из отработанных бытовых батареек Zn–MnO₂. Электродный материал смешивали с 5 М HCl и 0.1 М раствором экстрагента Cyanex 923 (фосфиноксид) в гексане, смесь нагревали при 250°C в течение 30 мин, затем органический раствор отделяли

и проводили осаждение НЧ при добавлении этанола [8].

Получаемые из технического сырья НЧ оксида цинка размером в десятки нм, содержащие, возможно, примеси оксидов других металлов, могут быть использованы в качестве добавок в различные конструкционные и функциональные материалы. Предлагается, например, пропитывать древесину защитным составом из отработанного растительного масла и НЧ ZnO размером ~20 нм [9]. НЧ ZnO размером от 20 до 100 нм предлагают вводить в качестве замедлителей горения в полимерные материалы, например в поливиниловый спирт, полиметилметакрилат и пластифицированный поливинилхлорид [10]. НЧ ZnO можно добавлять в цемент для улучшения текстуры, повышения механической прочности и других характеристик бетона, для придания ему антимикробных и фотокаталитических свойств [11]. НЧ ZnO–Ag размером 30–60 нм, содержащие 12 ат. %, предложены в качестве эффективного антибактериального агента, который можно использовать для очистки сточных вод [12]. Возможные области применения НЧ ZnO рассмотрены в обзоре [13].

Для синтеза НЧ можно использовать микроэмульсии (МЭ). Это многокомпонентные термодинамически устойчивые системы с размером капель в единицы нанометров, состоящие из двух ограниченно смешивающихся жидкостей, мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) и часто второго ПАВ, называемого со-ПАВ. МЭ являются перспективными наноструктурированными средами для процессов химической технологии, например для синтеза НЧ, полимеризации, жидкостной экстракции [14–16]. Микроэмульсионный синтез часто позволяет получать НЧ металлов, оксидов и нерастворимых в воде солей с более узким распределением частиц по размеру, чем осаждение из растворов. Малый размер образующихся частиц и их устойчивость к коагуляции объясняются стабилизирующим действием ПАВ, которое находится в системе в высокой концентрации [17]. Одна из первых работ, посвященных микроэмульсионному синтезу НЧ оксида цинка, появилась еще в 1993 г. [18].

Для извлечения металлов из рудного и техногенного сырья, в том числе из гальванических шламов, был разработан метод микроэмульсионного выщелачивания. Главным достоинством

микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в капли микроэмульсии (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), т.е. совмещение выщелачивания и экстракции в одном процессе [19, 20]. Использование наноструктурированных сред (микроэмульсий) для выщелачивания и жидкостной экстракции можно рассматривать как альтернативу применению ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей [21]. Метод был успешно опробован при извлечении ионов меди из образца гальванического шлама в МЭ, содержащую керосин, воду, ди(2-этилгексил)фосфат натрия в качестве ПАВ и ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) в качестве экстрагента [22]. Для выщелачивания цветных металлов были предложены МЭ, содержащие широко распространенное и недорогое ПАВ додецилсульфат натрия (лаурилсульфат натрия) и второе ПАВ (со-ПАВ) бутанол-1. На примере модельной системы с оксидом меди(II) было изучено извлечение меди с помощью МЭ, содержащих в качестве экстрагентов Д2ЭГФК, капроновую кислоту или смесь трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты [23], в системе додецилсульфат натрия (ДСН)–бутанол-1–керосин–вода.

Таким образом, при переработке гальванических шламов можно сочетать микроэмульсионное выщелачивание металла и синтез НЧ в этой МЭ.

Целью настоящей работы является изучение возможности синтеза НЧ оксида цинка при переработке цинксодержащих гальванических шламов методом микроэмульсионного выщелачивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения МЭ использовали додецилсульфат натрия (не менее 95%, Химмед, Россия), бутанол-1 (98%, Химмед, Россия), в качестве экстрагентов – капроновую кислоту (99%, Acros organics), ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (95%, Merck), трибутилфосфат (99%, Acros organics). Использовали также осветительный керосин (смесь углеводородов C_8 « C_{15} , плотность 770 кг/м³ при $t = 20^\circ C$). Бидистиллированную воду получали при помощи бидистиллятора GFL 2104 (Германия).

В работе использовали порошок оксида цинка ZnO квалификации “ч.” (99%, Русхим, Рос-

сия), размер частиц 2–40 мкм, средний размер 5 мкм.

Для получения гидроксида цинка смешивали 0.25 М водные растворы $ZnSO_4$ и $NaOH$ и получали белый осадок $Zn(OH)_2$. Затем осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до pH промывных вод 7–8 и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

Для получения модельного гальванического шлама в виде гидроксида цинка, загрязненного гидроксидом железа(III), был приготовлен электролит цинкования, который содержал на 1 л раствора 120 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 25 г H_3BO_3 . Состав электролита был выбран исходя из данных, приведенных в работе [2]. Дополнительно в электролит добавляли хлорид железа в количестве 10 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ на 1 л раствора, поскольку соли железа(III) могут накапливаться в отработанном электролите по мере проведения процесса цинкования. Гидроксиды металлов осаждали добавлением $NaOH$ при мольном соотношении $n(Zn^{2+}) : n(NaOH) = 1 : 2$ и $n(Fe^{3+}) : n(NaOH) = 1 : 3$, затем осадок высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Для получения МЭ к навеске додецилсульфата натрия добавляли рассчитанные количества воды, бутанола-1, экстрагента (капроновой кислоты, Д2ЭГФК или смеси ТБФ и уксусной кислоты) и керосина. Компоненты интенсивно перемешивали до полного растворения додецилсульфата натрия и образования оптически прозрачной МЭ.

Измерения гидродинамического диаметра капель МЭ проводили при 25°C методом динамического светорассеяния с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания), оснащенного He–Ne-лазером, работающим при длине волны 532 нм. Для удаления пыли образец перед измерением центрифугировали 30 мин на центрифуге ОПН-8 (Россия) при 8000 об/мин (ускорение 150 g). Перед измерением МЭ выдерживали при 25°C в течение 20 мин, каждое измерение проводили не менее 5 раз.

Выщелачивание осуществляли в закрытом сосуде при температуре 80 или 50°C при одновременном ультразвуковом воздействии мощностью 10 Вт (ультразвуковой диспергатор УЗД 13-0.1/22, Россия) и перемешивании со скоростью 1000 об/мин (магнитная мешалка с подогревом RCT Basic, Германия). Соотношение

массы твердых частиц (г) к объему МЭ (мл) составляло 1 : 50; объем МЭ был равен 80 мл. В ходе процесса выщелачивания МЭ оставалась стабильной и прозрачной. В ходе эксперимента отбирали пробы МЭ, в которых определяли содержание металлов. Взвешенные частицы твердой фазы удаляли из МЭ центрифугированием со скоростью 8000 об/мин в течение 15 мин в центрифуге ОПН-8.

Для определения содержания цинка его реэкстрагировали из МЭ путем смешивания с трехкратным по объему количеством 10 мас. %-ного раствора HNO_3 , условия реэкстракции были выбраны на основе работ [20, 23]. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее 1 сут при комнатной температуре. Количественное определение цинка в реэкстракте выполняли методом комплексонометрического титрования раствором ЭДТА в аммонийном буферном растворе с pH 9.0 (pH-метр S20 SevenEasy, Mettler Toledo, Швейцария) в присутствии индикатора эриохрома черного Т, титрование проводили до изменения окраски раствора с фиолетовой на синюю.

Для одновременного определения содержания цинка и железа реэкстракцию металлов из МЭ осуществляли путем смешивания с трехкратным по объему количеством 10 мас. %-ного раствора HCl . Условия реэкстракции были выбраны на основе предварительных экспериментов, показавших, что для полной реэкстракции железа из МЭ нужно использовать раствор соляной, а не азотной кислоты. Концентрацию цинка в реэкстракте определяли методом титрования раствором ЭДТА в аммонийном буферном растворе с pH 9.0 в присутствии эриохрома черного Т. Для устранения влияния ионов железа, мешающих определению, добавляли цитрат натрия, который связывает ионы Fe^{3+} в комплекс. Количественное определение железа в реэкстракте проводили путем титрования пробы раствором ЭДТА в ацетатном буферном растворе с pH 2.3 в присутствии сульфосалициловой кислоты при 60°C.

Синтез НЧ проводили в конической колбе на 200 мл при 65°C, механическом перемешивании со скоростью 1200 об/мин и добавлении по каплям водного раствора $NaOH$ с концентрацией 0.2 моль/л в течение 15 мин в МЭ после выщелачивания, содержащую 0.1 моль/л цинка. Полученный осадок отделяли от МЭ центрифугированием (центрифуга ОПН-8, 3500 об/мин,

10 мин), последовательно промывали в воде и ацетоне, затем в этаноле при воздействии ультразвука с мощностью 10 Вт и частотой 22 кГц (ультразвуковой диспергатор УЗД 13-0.1/22, Россия) в течение 2 мин. Промытый осадок высушивали в течение 1 ч при 110°C на воздухе.

Наночастицы ZnO, полученные в ходе эксперимента, были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-1011 (Япония) в МГУ им. М.В. Ломоносова.

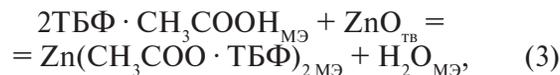
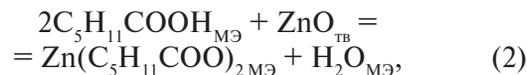
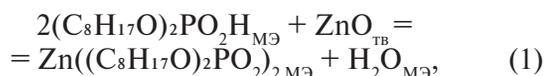
Рентгеноструктурный анализ полученного нанопорошка проводили в ОАО НИИ “Полюс” им. М.Ф. Стельмаха. Фазовый состав и структуру полученных образцов определяли на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматизированного CoK_α -излучения с длиной волны 1.79021 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроэмульсионное выщелачивание цинка

Для очистки сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов часто применяют осаждение с помощью NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1, 2], что приводит к формированию осадков гидроксидов или оксидов металлов. Поэтому для изучения микроэмульсионного выщелачивания цинка из гальванических шламов в качестве модельных систем были выбраны ZnO и $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Для микроэмульсионного выщелачивания была предложена МЭ типа “вода в масле” (обратная МЭ) на основе ДСН, содержащая экстрагенты Д2ЭГФК, капроновую кислоту или смесь ТБФ и уксусной кислоты, ранее она была опробована для выщелачивания на модельной системе с CuO [23]. Состав МЭ для выщелачивания был выбран на основе данных [23]. Условия выщелачивания (соотношение твердой и жидкой фаз, температура, скорость механического перемешивания и мощность ультразвука) были выбраны на основе более ранних исследований, проведенных на модельной системе с CuO [20, 22, 23].

Извлечение катионов цинка будет проходить, предположительно, по следующим обобщенным уравнениям:



где индексы тв и МЭ обозначают твердую фазу и микроэмульсию соответственно.

Похожие уравнения реакции были предложены ранее для описания процесса выщелачивания меди в МЭ на основе ди(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащей экстрагенты Д2ЭГФК и смесь ТБФ и уксусной кислоты [20].

Кинетические кривые извлечения цинка в МЭ на основе ДСН, полученные для модельной системы с ZnO, представлены на рис. 1. Все МЭ содержали по 0.25 моль/л экстрагента. Состав использованных МЭ, гидродинамический диаметр капель до и после выщелачивания, а также степень извлечения цинка за 5 ч выщелачивания приведены в табл. 1.

Все использованные МЭ имели близкие величины гидродинамического диаметра капель, до выщелачивания он составлял ~6.5–7.5 нм. После выщелачивания в течение 5 ч диаметр капель увеличился до 8.0–8.5 нм, что объясняется изменением состава МЭ при образовании экстрагируемых соединений (уравнения (1)–(3)). Наиболее высокая степень извлечения цинка достигается для МЭ, содержащей ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (табл. 1). Процесс

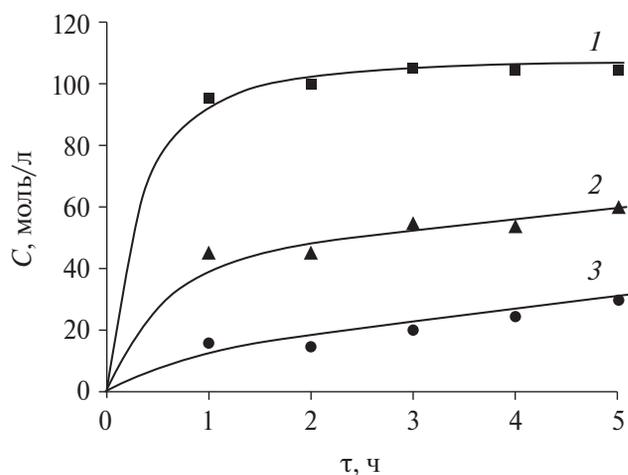


Рис. 1. Зависимости концентрации цинка в МЭ от времени выщелачивания (модельная система с ZnO) для МЭ, содержащих различные экстрагенты: 1 – Д2ЭГФК; 2 – капроновая кислота; 3 – ТБФ + уксусная кислота. Температура выщелачивания 80°C.

Таблица 1. Состав МЭ в системе ДСН–бутанол–1–экстрагент–керосин– вода, гидродинамический диаметр капель и степень извлечения цинка за 5 ч выщелачивания для модельной системы с ZnO

№	Экстрагент	Концентрация компонента, моль/л				Гидродинамический диаметр капель, нм		Степень извлечения Zn, %
		ДСН	бутанол	экстрагент	вода	до выщелачивания	после выщелачивания	
1	Д2ЭГФК	0.32	2.95	0.25	6.4	7.6 ± 0.7	8.5 ± 0.8	42.4
2	C ₅ H ₁₁ COOH	0.32	2.95	0.25	12.8	6.4 ± 0.6	8.0 ± 0.8	24.2
3	ТБФ CH ₃ COOH	0.32	2.83	0.25 0.12	6.4	7.4 ± 0.6	8.0 ± 0.8	12.1

выщелачивания при использовании этой МЭ выходит на равновесие через 3 ч (рис. 1), при этом соотношение числа молей ионов Zn²⁺ и ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в микроэмульсии достигает примерно 1 : 2. Это позволяет предположить, что в результате выщелачивания образуются соединения Zn((C₈H₁₇O)₂PO₂)₂ по уравнению (1). Аналогичное соотношение концентрации металла и Д2ЭГФК в МЭ при выходе на равновесие было показано ранее для процесса выщелачивания меди в МЭ в системе Д2ЭГФК–Д2ЭГФК–керосин–вода [20]. По степени извлечения цинка за 5 ч выщелачивания рассмотренные экстрагентсодержащие МЭ можно расположить в ряд: Д2ЭГФК > капроновая кислота > ТБФ + CH₃COOH. Похожие результаты были получены ранее для выщелачивания меди в МЭ на основе ДСН; при одинаковой концентрации экстрагента в МЭ наиболее высокие концентрации меди были достигнуты для Д2ЭГФК, наименьшие – для ТБФ с уксусной кислотой, капроновая кислота показала промежуточный результат [23].

Аналогичный эксперимент был проведен для модельной системы с гидроксидом цинка. Выбраны МЭ, содержащие Д2ЭГФК как самый эффективный экстрагент и капроновую кислоту, которая менее эффективно извлекает цинк в МЭ, но является более дешевой. Составы МЭ указаны в табл. 1 (№ 1 и 2), результаты выщелачивания приведены на рис. 2. Гидродинамический диаметр МЭ после 5 ч выщелачивания немного увеличился: от 7.2 ± 0.6 до 8.6 ± 0.8 нм для МЭ с Д2ЭГФК и от 6.2 ± 0.6 до 7.7 ± 0.8 нм для МЭ с капроновой кислотой. Степень извлечения цинка за 5 ч выщелачивания составила 54.3 и 17.3% для МЭ с Д2ЭГФК и капроновой кислотой соответственно.

В случае модельной системы с Zn(OH)₂ выход на равновесие для МЭ, содержащей Д2ЭГФК, наблюдается уже после первого часа выщелачивания.

В целом, полученные для системы с Zn(OH)₂ результаты (рис. 2) похожи на представленные ранее для системы с ZnO (рис. 1): выщелачивание проходит наиболее эффективно для МЭ, содержащей Д2ЭГФК. Поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана МЭ, содержащая экстрагент Д2ЭГФК. Отметим, что Д2ЭГФК часто используется для жидкостной экстракции цинка и других тяжелых цветных металлов, в том числе при переработке промышленных отходов и очистке сточных вод [24–27]. Например, экстракционная система на основе полипропиленгликоля с добавлением Д2ЭГФК была недавно предложена для переработки никель-металлогидридных аккумуляторов [28].

Применение МЭ, содержащей Д2ЭГФК, для селективного выщелачивания цинка из гальванических шламов изучено на модельной системе в виде гидроксида цинка, загрязненного гидроксидом железа(III). Гидроксид железа(III) может появляться в составе отработанных электроли-

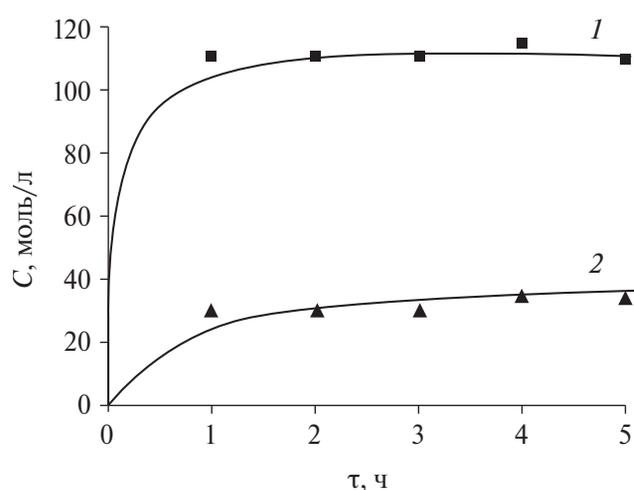


Рис. 2. Зависимости концентрации цинка в МЭ от времени выщелачивания (модельная система с Zn(OH)₂) для МЭ, содержащих различные экстрагенты: 1 – Д2ЭГФК; 2 – капроновая кислота. Температура выщелачивания 80°С.

тов цинкования и, соответственно, гальванических шламов в результате частичной коррозии оборудования. Полученный модельный шлам содержал 29.0 мас. % цинка, 2.1 мас. % железа и 7.9 мас. % воды. Поскольку модельный шлам содержал воду, количество воды в МЭ было уменьшено в 2 раза. Компоненты МЭ имели концентрацию, моль/л: ДСН – 0.32; бутанол – 2.95; Д2ЭГФК – 0.25; вода – 3.2; растворитель – керосин.

Результаты выщелачивания цинка и железа представлены на рис. 3, показаны концентрации металлов в МЭ и степени их извлечения. Выщелачивание цинка идет быстро, наблюдается выход на равновесие в течение 5 мин, степень извлечения составляет ~88% (рис. 3, кривые 1 и 2). Извлечение железа(III) протекает заметно медленнее, за 60 мин достигается степень извлечения ~47%, концентрация железа в МЭ не превышает 3.2 ммоль/л (рис. 3, кривые 3 и 4). При проведении процесса в течение 5 мин коэффициент разделения железа и цинка (соотношение концентраций цинка и железа в МЭ) составляет 45.0, при времени выщелачивания 60 мин – 22.5.

Таким образом, показана возможность селективного (по отношению к Fe(III)) извлечения цинка из гальванических цинксодержащих шламов, загрязненных железом(III). Ранее селективность извлечения меди по сравнению с железом была показана при микроэмульсионном выщелачивании металлов из окисленного кобальт-медного концентрата: в МЭ в системе ди(2-этилгексил)фосфат натрия–Д2ЭГФК–керосин–вода медь извлекалась относительно

быстро, а железо – медленно; после 5 ч выщелачивания степень извлечения меди составляла ~72%, а железа – 0.5% [20]. Известно, что при жидкостной экстракции с применением Д2ЭГФК Fe(III) экстрагируется лучше, чем двухвалентные металлы, в том числе Zn [24]. В нашем эксперименте Fe(III) извлекалось хуже, чем цинк, извлечение железа шло с низкой скоростью. Этот эффект можно объяснить влиянием стерического фактора. В состав МЭ при выщелачивании переходят средние соли Д2ЭГФК и соответствующих металлов (уравнение (1)), они являются поверхностно-активными веществами и будут локализованы в монослое ПАВ на межфазной границе вода–масло. Ди(2-этилгексил)фосфаты двухвалентных металлов содержат по четыре углеводородных “хвоста”, им легче располагаться в монослое ПАВ так, чтобы полярная “голова” была обращена в сторону воды, а неполярные “хвосты” – в сторону масляной фазы. Для ди(2-этилгексил)фосфата железа $Fe((C_8H_{17}O)_2PO_2)_3$, имеющего шесть неполярных “хвостов”, направленных в разные стороны, так располагаться в составе монослоя ПАВ в МЭ будет затруднительно. Например, введение соли трехвалентного металла $La(NO_3)_3$ приводило к разрушению МЭ в системе ди(2-этилгексил)фосфат натрия–октанол-1–толуол–вода [29].

Поскольку выщелачивание цинка при 80°C идет с высокой скоростью и степень извлечения достигает 88% уже через 5 мин (рис. 3), можно уменьшить температуру проведения процесса, чтобы снизить затраты энергии. На рис. 4 показаны результаты эксперимента по выщелачива-

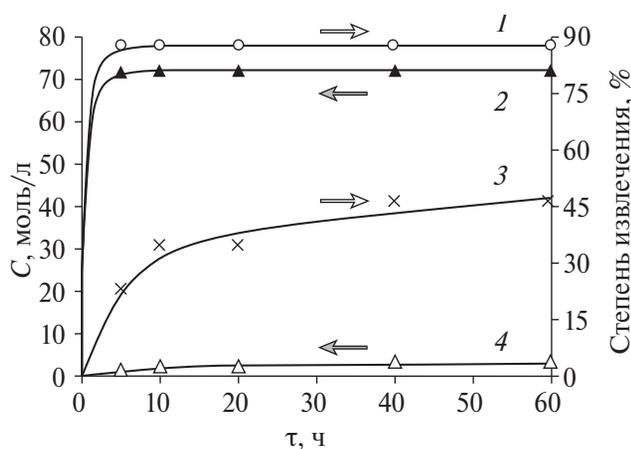


Рис. 3. Зависимости степени извлечения металлов (кривые 1 и 3) и их концентрации в МЭ (кривые 2 и 4) от времени выщелачивания. Металлы: 1 и 2 – цинк, 3 и 4 – железо. Температура выщелачивания 80°C.

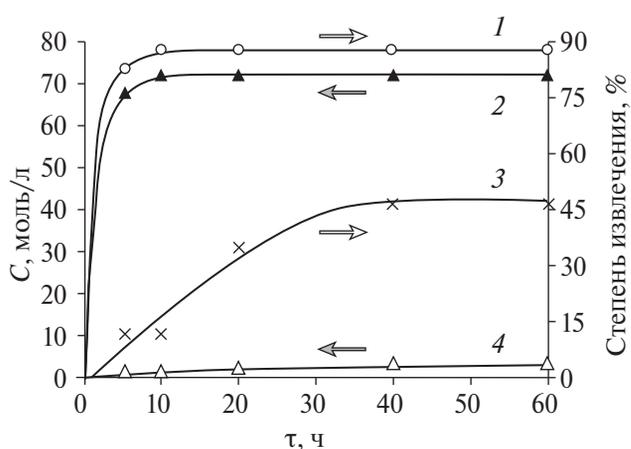


Рис. 4. Зависимости степени извлечения металлов (кривые 1 и 3) и их концентрации в МЭ (кривые 2 и 4) от времени выщелачивания. Металлы: 1 и 2 – цинк, 3 и 4 – железо. Температура выщелачивания 50°C.

нию цинка и железа при 50°C. Состав модельного шлама, состав МЭ и все остальные условия выщелачивания, кроме температуры, были как в предыдущем эксперименте. Гидродинамический диаметр каплей МЭ до выщелачивания составлял 4.5 ± 0.3 нм, после выщелачивания — 6.9 ± 3.3 нм. Наблюдалось возрастание диаметра каплей после выщелачивания, как и в описанных выше экспериментах для модельной системы с ZnO и $Zn(OH)_2$. Меньший диаметр каплей МЭ до выщелачивания (4.5 ± 0.3 нм) по сравнению с МЭ, использованной в эксперименте с ZnO (7.6 ± 0.7 нм), объясняется более низкой начальной концентрацией воды в ней (3.2 вместо 6.4 моль/л).

Аналогично предыдущему эксперименту при выщелачивании при 50°C извлечение цинка идет быстро, а железа — медленно. Для цинка выход на равновесие наблюдается в течение 10 мин и степень извлечения составляет ~88% (рис. 4, кривые 1 и 2). Для железа степень извлечения составляет 47% при времени выщелачивания 60 мин; при проведении процесса в течение 10 мин коэффициент разделения железа и цинка достигает 90. Таким образом, при переработке цинксодержащего гальванического шлама, загрязненного железом(III), для увеличения коэффициента разделения цинка и железа следует проводить выщелачивание при 50°C в течение 10 мин. Дальнейшее снижение температуры выщелачивания представляется нецелесообразным, так как скорость микроэмульсионного выщелачивания существенно снижется при понижении температуры. На модельной системе с CuO и МЭ в системе ди(2-этилгексил)фосфат натрия–Д2ЭГФК–керосин–вода было показано, что эффективная энергия активации выщелачивания составляет 35.4 кДж/моль [30].

Таким образом, на трех модельных системах показана возможность применения МЭ на основе ДСН, содержащей экстрагент Д2ЭГФК, для выщелачивания цинка из цинксодержащих гальванических шламов. После выщелачивания концентрация цинка в МЭ составляет от 0.07 до 0.11 моль/л, что достаточно для проведения в этой МЭ синтеза наночастиц ZnO.

Синтез наночастиц оксида цинка в МЭ после выщелачивания

Согласно данным [31–36], можно выделить три подхода к получению НЧ оксида цинка в МЭ.

1. Синтез наночастиц ZnO в МЭ в гидротермальных условиях. Метод основан на смешивании двух обратных МЭ, одна из которых содержит в каплях раствор $Zn(NO_3)_2$, а вторая — раствор NaOH или NH_4OH , при этом молярное соотношение $OH^- : Zn^{2+}$ превышает 2 : 1 (избыток щелочи). В каплях МЭ образуются ионы $Zn(OH)_4^{2-}$, которые при дальнейшем выдерживании в гидротермальных условиях дегидратируются с образованием НЧ оксида цинка. Этим методом были получены игольчатые наночастицы ZnO в МЭ на основе ДСН [31], НЧ ZnO различной формы в МЭ на основе Тритон X-100 (*p*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля) [32, 33], а также цилиндрические наночастицы ZnO в МЭ на основе ЦТАБ (бромид цетилтриметиламмония) [34].

2. Синтез $Zn(OH)_2$ при смешивании двух МЭ и его термическое разложение до ZnO. Смешивают две МЭ, одна из которых содержит в каплях раствор $ZnSO_4$, а вторая — раствор NH_4OH , молярное соотношение $OH^- : Zn^{2+}$ составляет 2 : 1. При этом образуется осадок $Zn(OH)_2$, который отделяют центрифугированием, промывают, высушивают, а затем прокалывают при температуре до 400°C с получением НЧ ZnO. С помощью этого метода были синтезированы НЧ оксида цинка в МЭ в системе ДСН–бутанол–октан–вода [35]. Аналогичный подход, основанный на смешивании двух обратных МЭ, содержащих $Zn(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2CO_3$, и последующем отделении осадка $Zn(CO_3)_2$, его высушивании и прокаливании, был описан в работе [18].

3. Синтез НЧ ZnO при смешивании МЭ с водным раствором осадителя. В обратную МЭ, содержащую раствор $Zn(CH_3COO)_2$, по каплям добавляют водный раствор NaOH. Затем смесь выдерживают при 60°C и перемешивании со скоростью 1200 об/мин в течение 5 мин. Полученный осадок отделяют центрифугированием, промывают, высушивают в течение 1 ч при 100°C, а затем прокалывают при 800°C в течение 2 ч. Данный метод позволяет получить наночастицы ZnO размером от 30 до 85 нм в МЭ в системе Твин 80 (полиоксиэтилен-20–сорбитанмоноолеат)–Спан 80 (моноолеат сорбитана)–масло эму–вода [36]. Этот подход как наиболее простой был взят за основу в нашей работе.

На модельной системе с ZnO была разработана и опробована методика синтеза НЧ при переработке гальванических шламов (рис. 5), которая включала следующие основные стадии:

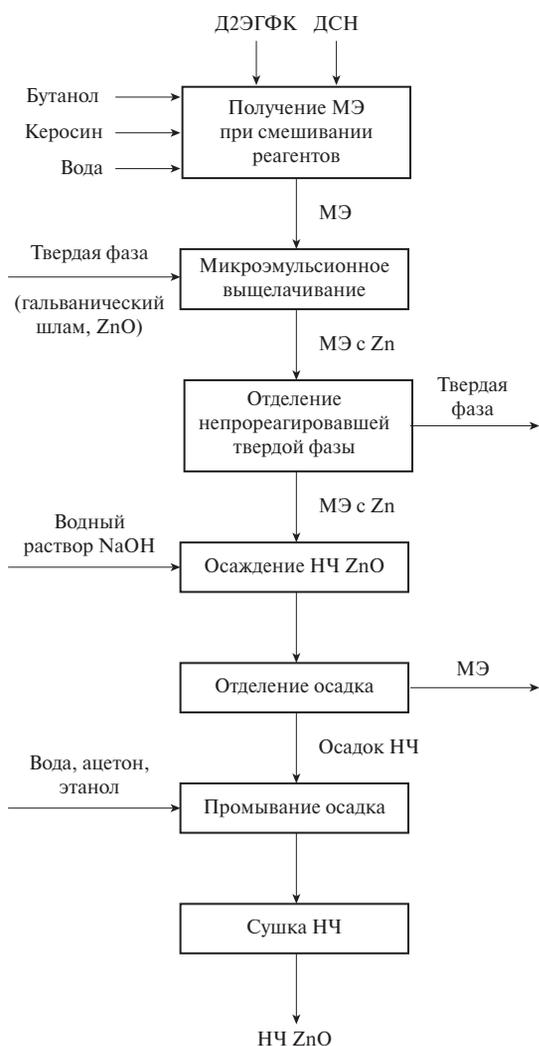


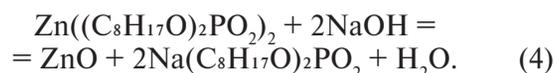
Рис. 5. Схема синтеза НЧ ZnO при переработке гальванических шламов.

микроэмульсионное выщелачивание цинка, отделение от МЭ непрореагировавшей твердой фазы, осаждение НЧ ZnO из МЭ водным рас-

твором NaOH, отделение осадка, его промывание и высушивание.

Микроэмульсионное выщелачивание проводили в течение 2 ч при 80°C. МЭ содержала 0.25 моль/л Д2ЭГФК, ее состав приведен в табл. 1. Непрореагировавшую твердую фазу отделяли от МЭ центрифугированием (центрифуга ОПН-8, 8000 об/мин, 10 мин). Концентрация цинка в МЭ после выщелачивания составляла 0.1 моль/л.

Синтез НЧ в МЭ проводили при 65°C, механическом перемешивании со скоростью 1200 об/мин и добавлении по каплям водного раствора NaOH с концентрацией 0.2 моль/л в течение 15 мин. При этом протекало образование оксида цинка и наблюдалось выпадение белого осадка согласно уравнению:



Полученный в результате синтеза осадок ZnO отделяли от МЭ центрифугированием. Чтобы избавиться от остатков керосина, бутанола и ДСН, а также водорастворимых солей, входящих в состав МЭ, осадок последовательно промывали водой, ацетоном, а затем этанолом при воздействии ультразвука мощностью 10 Вт и частотой 22 кГц в течение 2 мин. На заключительной стадии осадок высушивали в течение 1 ч при 110°C на воздухе.

Высушенный осадок исследован с помощью просвечивающей электронной микроскопии, на рис. 6а показана микрофотография частиц, а на рис. 6б – гистограмма распределения по

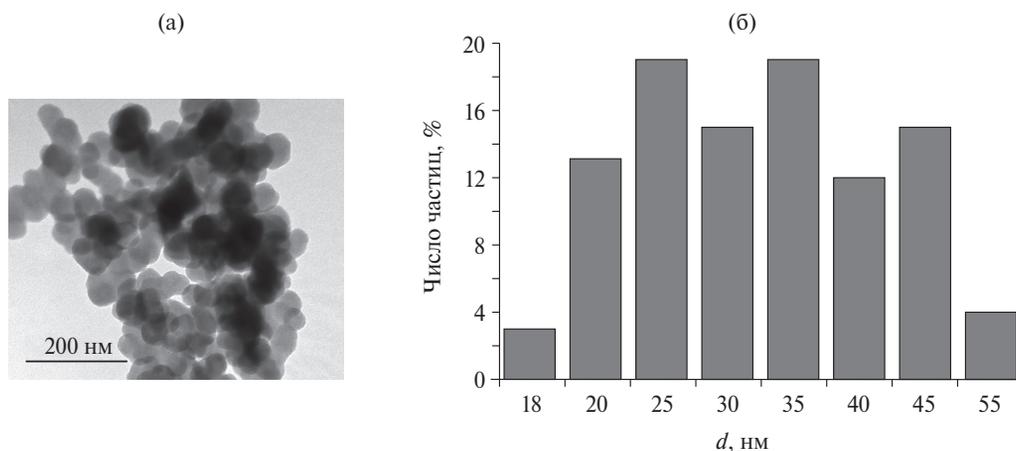


Рис. 6. Результаты просвечивающей электронной микроскопии НЧ, полученных в МЭ после выщелачивания (модельная система с ZnO): микрофотография (а) и гистограмма распределения по размерам (б).

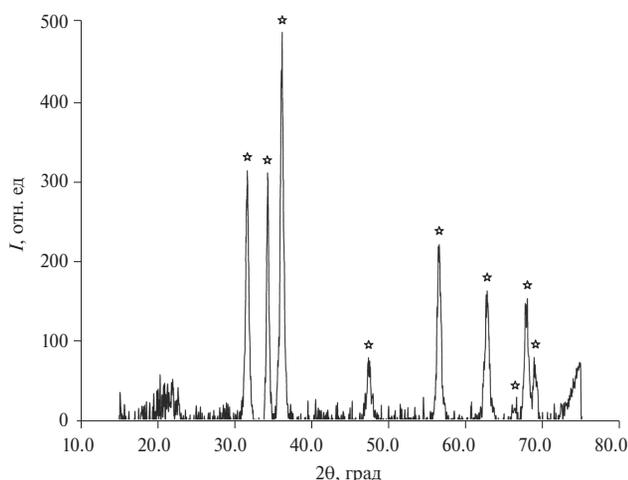


Рис. 7. Дифрактограмма образца НЧ, полученных в МЭ после выщелачивания (модельная система с ZnO). Пики, характерные для ZnO, отмечены звездочками.

размерам. Получены наночастицы сферической формы со средним диаметром 34 ± 9 нм.

Для определения кристаллической структуры и состава наночастиц была получена дифрактограмма образца (рис. 7). Сравнение с дифрактограммой ZnO свидетельствует о том, что действительно синтезированы наночастицы оксида цинка; характерные для ZnO пики на дифрактограмме отмечены звездочками.

Таким образом, на модельной системе с ZnO показана возможность проведения микроэмульсионного выщелачивания и последующего синтеза НЧ ZnO в этой микроэмульсии. Для синтеза предложена методика осаждения ZnO из МЭ раствором NaOH, получены сферические НЧ размером 34 ± 9 нм.

На основе предложенного подхода успешно проведен синтез НЧ из шлама, полученного из отработанного электролита цинкования. Получены НЧ сферической формы со средним диаметром 6.2 ± 1.6 нм [37]. Аналогичным способом (сочетанием микроэмульсионного выщелачивания и осаждения в МЭ) в дальнейшем могут быть получены наночастицы оксидов (и, возможно, сульфидов, карбонатов, других нерастворимых в воде солей) не только цинка, но и других металлов, входящих в состав гальванических шламов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На модельной системе с ZnO изучено выщелачивание цинка с помощью обратных МЭ, содержащих экстрагенты Д2ЭГФК, капроно-

вую кислоту и смесь ТБФ и уксусной кислоты; концентрация экстрагентов 0.25 моль/л. После выщелачивания в течение 5 ч при 80°C гидродинамический диаметр каплей МЭ возрос от 6.5–7.5 до 8.0–8.5 нм. Наилучшие результаты выщелачивания показала МЭ, содержащая Д2ЭГФК. Аналогичный результат был получен на модельной системе с гидроксидом цинка. Для системы с ZnO и МЭ, содержавшей Д2ЭГФК, выход на равновесие достигался через 3 ч, при этом концентрация цинка в МЭ составляла 0.105 моль/л. Это примерно соответствовало мольному соотношению цинк : Д2ЭГФК = 1 : 2. В случае модельной системы с $\text{Zn}(\text{OH})_2$ выход на равновесие для МЭ, содержавшей Д2ЭГФК, наблюдался уже после первого часа выщелачивания, концентрация цинка в МЭ достигала 0.110 моль/л; мольное соотношение цинк : Д2ЭГФК также составляло примерно 1 : 2.

На модельной системе гидроксид цинка, загрязненный гидроксидом железа(III), показана возможность селективного извлечения цинка по сравнению с железом: цинк в МЭ извлекается быстро, а железо – медленно как при 80°C , так и при 50°C . При проведении процесса при 50°C для цинка наблюдается выход на равновесие в течение 10 мин, при этом коэффициент разделения железа и цинка достигает 90, а степень извлечения цинка составляет 88%.

На модельной системе с ZnO разработана методика синтеза НЧ при переработке гальванических шламов, которая включает следующие стадии: микроэмульсионное выщелачивание цинка, отделение от МЭ непрореагировавшей твердой фазы, осаждение НЧ ZnO из МЭ водным раствором NaOH, отделение осадка, его промывание и высушивание. Синтезированы сферические НЧ диаметром 34 ± 9 нм. Анализ дифрактограммы образца наночастиц показал, что получен ZnO.

Полученные результаты по микроэмульсионному выщелачиванию цинка и последующему синтезу НЧ ZnO в этой МЭ могут стать основой для разработки аналогичных методов синтеза наночастиц оксидов тяжелых цветных металлов (CuO, NiO, CdO и др.) при переработке гальванических шламов. Такой подход позволит повысить экономическую эффективность переработки гальванических шламов, полученные НЧ можно будет вводить в различные конструкционные и функциональные материалы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к.х.н. А.С. Полякову (НИИ Системной биологии и медицины Роспотребнадзора) за участие в обсуждении результатов и старшего преподавателя А.И. Шарапаева (РХТУ им. Д.И. Менделеева) за помощь в проведении просвечивающей электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Систер В.Г., Клушин В.Н., Родионов А.И.* Переработка и обезвреживание осадков и шламов. М.: Дрофа, 2008. 248 с.
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 36-2017 "Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических и химических процессов". М.: Бюро НДТ, 2017. 228 с.
3. *Jha M.K., Kumar V., Singh R.J.* // *Resour. Conserv. Recycl.* 2001. V. 33. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00095-1)
4. *Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyah H. et al.* // *Environ. Technol. Innovation.* 2021. V. 22. P. 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>
5. *Lobato N.C.C., Villegas E.A., Mansur M.B.* // *Resour. Conserv. Recycl.* 2015. V. 102. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.05.025>
6. *Brar K.K., Magdoulis S., Othmani A. et al.* // *Environ. Res.* 2022. V. 207. P. 112202. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112202>
7. *Hernández-Saravia L.P., Carmona E.R., Villacorta A. et al.* // *Green Chem. Lett. Rev.* 2023. V. 16. № 1. P. 2260401. <https://doi.org/10.1080/17518253.2023.2260401>
8. *Deep A., Sharma A.L., Mohanta G.C. et al.* // *Waste Manage.* 2016. V. 51. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.033>
9. *Томина Е.В., Дмитренко А.И., Жужукин К.В.* // *Изв. вузов. Лесной журн.* 2022. № 4. С. 173. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-4-173-184>
10. *Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В.* // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2015. Т. 59. № 3. С. 78.
11. *Kumar M., Bansal M., Garg R.* // *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 43. № 2. P. 892. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.215>
12. *Бакина О.В., Чжоу В.Р., Иванова Л.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 3. С. 401. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601249>
13. *Jiang Z., Liu B., Yu L. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 956. P. 170316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170316>
14. *Rakshir A.K., Naskar B., Moulik S.P.* // *Current Science.* 2019. V. 116. № 6. P. 898. <https://doi.org/10.18520/cs/v116/i6/898-912>
15. *Jalali-Jivan M., Garavand F., Jafari S.M.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 283. P. 102227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102227>
16. *Мурашова Н.М., Купцова М.Ю.* // *Хим. пром. сегодня.* 2019. № 6. С. 64.
17. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 10. С. 966. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154>
18. *Hingorani S., Pillai V., Kumar P. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 1993. V. 28. № 12. P. 1303. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(93\)90178-G](https://doi.org/10.1016/0025-5408(93)90178-G)
19. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* // *Хим. технология.* 2010. Т. 11. № 8. С. 479.
20. *Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V.* // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 175. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.012>
21. *Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шаров А.В. и др.* // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. № 9. С. 1109. <https://doi.org/10.1070/RCR5007?locatt=label:RUSSIAN>
22. *Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В.* // *Хим. технология.* 2011. Т. 12. № 7. С. 405.
23. *Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В.* // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 2. С. 249. <https://doi.org/10.31857/S0044461820020139>
24. *Solvent Extraction Principles and Practice / Eds. Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G.R.* N.Y., Basel. 2004. 723 p.
25. *Silva J.E., Paiva A.P., Soares D. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2005. V. 120. № 1–3. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.008>
26. *Pereira D.D., Rocha S.D.F., Mansur M.B.* // *Sep. Purif. Technol.* 2007. V. 53. № 1. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.013>
27. *Vahidi E., Rashchi F., Moradkhani D.* // *Miner. Eng.* 2009. V. 22. № 2. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.05.002>

28. Федорова М.И., Левина А.В., Заходяева Ю.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1000.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22070091>
29. Чекмарев А.М., Синегрибова О.А., Кушнерев А.В. и др. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 399.
30. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. // Хим. технология. 2012. V. 13. № 1. С. 19.
31. Bai S., Chen L., Chen S. et al. // Sens. Actuators B. 2014. V. 190. P. 760.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.032>
32. Li X., He G., Xiao G. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 333. № 2. P. 465.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.029>
33. Sarkar D., Tikku S., Thapar V. et al. // Colloids Surf. A. 2011. V. 381. № 1–3. P. 123.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.041>
34. Liu Y., Lv H., Li S. et al. // Mater. Charact. 2011. V. 62. № 5. P. 509.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.03.010>
35. Yu X., Xu S., Han Y. et al. // Cryst. Res. Technol. 2012. V. 47. № 7. P. 754.
<https://doi.org/10.1002/crat.201100635>
36. Pineda-Reyes A.M., Olvera M. de la L. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 203. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.054>
37. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Купцова М.Ю., Токарев П.О. Пат. России № 2799182 // Бюл. изобр. 2023. № 19. С. 361.

SYNTHESIS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES IN THE PROCESSING OF GALVANIC SLUDGE

N. M. Murashova^{a,*}, M. Yu. Kuptsova^a, P. O. Tokarev^a

^a*Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russia, 125047*

**e-mail: namur_home@mail.ru*

For the first time, the possibility of synthesizing zinc oxide nanoparticles during the processing of galvanic sludge using microemulsion leaching and subsequent precipitation of nanoparticles in this microemulsion has been demonstrated. Using model systems with ZnO and Zn(OH)₂, the leaching of zinc into reverse microemulsions is studied in the system sodium dodecyl sulfate – butanol-1 – kerosene – water, containing extractants di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, caproic acid or a mixture of tributyl phosphate and acetic acid. The best leaching results are observed for microemulsion with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. Using the model system “zinc hydroxide contaminated with iron (III) hydroxide,” the possibility of selective extraction of zinc into a microemulsion is shown. A method for the synthesis of nanoparticles has been developed, which includes microemulsion leaching of zinc, separation of unreacted solid phase, precipitation of ZnO nanoparticles from the microemulsion with an aqueous NaOH solution, separation of the precipitate, washing and drying. Using a model system with ZnO, spherical nanoparticles with a diameter of 34 ± 9 nm (according to transmission electron microscopy) were synthesized by this method; X-ray diffraction analysis showed that ZnO was obtained.

Keywords: microemulsion, leaching, synthesis of nanoparticles, ZnO, processing of galvanic sludge

ОПТИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ ПОРОШКА CVD-ZnSe

© 2024 г. С. С. Балабанов^а, Н. А. Тимофеева^{а,*}, Т. О. Евстропов^а,
Д. Ю. Косьянов^б, А. В. Наумова^а, С. В. Филофеев^а

^аИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН,
ул. Тропинина, 49, Бокс-75, Нижний Новгород, 603137 Россия

^бДальневосточный федеральный университет, о. Русский,
п. Аякс, 10, Приморский край, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: timofeeva@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 05.02.2024 г.

После доработки 13.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Исследовано влияние условий механического измельчения высокочистых CVD-порошков селенида цинка (ZnSe) на их гранулометрический состав, процесс их спекания и прозрачность оптической керамики. Получены порошки оптимального гранулометрического состава со средним размером частиц 0.3 мкм при максимальном размере не более 1 мкм. Указанные параметры достигнуты размолотом порошков в планетарной шаровой мельнице в течение 20 ч при скорости вращения размольного стакана 150 об/мин. Оптическая керамика ZnSe получена сочетанием методов горячего прессования и последующего горячего изостатического прессования CVD-порошков. Максимальное пропускание для образцов толщиной 2 мм составило 69% (близкое к теоретически достижимому) на длине волны 14 мкм. По совокупности характеристик CVD-порошков ZnSe, прошедших дополнительное измельчение, показана их перспективность для использования в технологии оптической керамики.

Ключевые слова: лазерная керамика, механический размол, ИК-лазеры

DOI: 10.31857/S0044457X24070171, EDN: XNACGV

ВВЕДЕНИЕ

Разработка керамической технологии оптических элементов из селенида цинка (ZnSe), легированного ионами хрома (Cr^{2+}) или железа (Fe^{2+}), перспективна для создания активных сред ИК-лазеров [1, 2]. Контролируемое распределение концентрации активных ионов Cr^{2+} и Fe^{2+} в объеме элемента влияет на его лучевую стойкость, порог развития паразитной генерации, термонаведенные эффекты, определяя тем самым эффективность работы ИК-лазера, качество пучка и достижимую выходную мощность [3–8]. Керамический синтез открывает возможность получения заданных в объеме концентрационных профилей ионов Cr^{2+} и Fe^{2+} , что затруднительно или невозможно при использовании традиционных подходов изготовления легированного ZnSe по расплавной и сублимационной технологиям или при диффузионном легировании [9].

Ключевой стадией получения керамики лазерного качества является синтез порошков

с контролируемыми химической и фазовой чистотой, морфологией и дисперсным составом [10]. До настоящего времени не разработана методика, позволяющая получать порошки ZnSe, удовлетворяющие всем требованиям.

Представлены единичные работы, посвященные получению прозрачной керамики ZnSe (в том числе легированной) как с использованием порошков, синтезированных химическим осаждением из водных растворов [11–14], так и приготовленных механическим измельчением [15–18]. Недостаток химического осаждения – сложность очистки полученного продукта от кислородсодержащих примесей [9]. Механический размол ZnSe позиционируется как быстрый, недорогой и эффективный подход к синтезу порошков с субмикронным размером частиц. Вместе с тем исходным сырьем для размола должен выступать высокочистый ZnSe, так как последующие этапы керамической технологии могут лишь снизить его чистоту, а не наоборот.

Синтезированный химическим осаждением из газовой фазы ZnSe (CVD-метод) обладает превосходными характеристиками по примесному составу и стехиометрии [19]. В CVD-процессе происходит самоочистка реагентов, а осаждение проходит в бескислородной атмосфере. Порошки, полученные размолом объемных образцов поликристаллического CVD-ZnSe, использовали для спекания оптической керамики [15]. Однако повышение качества керамики до лазерного требует дальнейшей оптимизации методики размола. В частности, применение порошкообразного исходного материала вместо объемного приведет к сокращению продолжительности размола, обеспечив более узкое распределение частиц ZnSe по размерам и их меньшее повреждение. Механическое воздействие при размоле создает в порошках разнообразные дефекты: от макроскопических (например, трещин) до структурных (дислокаций, вакансий, дефектов упаковки и пр.), что может увеличивать время их залечивания и/или уменьшать движущие силы спекания [20, 21].

Сокращение доли гетерофазных реакций в CVD-процессе позволяет синтезировать существенную часть ZnSe в виде порошка с высокой чистотой и постоянством стехиометрического состава, присущими объемному материалу. В настоящей работе показана перспективность модификации дисперсного состава CVD-порошков ZnSe размолом в планетарной мельнице для использования в технологии оптической керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали порошок ZnSe, синтезированный в горизонтальном проточном CVD-реакторе [22]. Получение порошка проходило одновременно с осаждением плотного поликристаллического ZnSe по реакции: $Zn(r) + H_2Se(r) \rightarrow ZnSe(тв) + H_2(r)$. Селеноводород и цинк перед поступлением в установку разбавляли аргоном чистотой 99.999%. Рост плотных слоев ZnSe проходил в графитовом реакторе при температуре 730°C и давлении 1 кПа, которое регулировали с помощью скорости откачки газов из рабочего объема. Порошок селенида цинка осаждался в зоне улавливания, следующей сразу за реактором, с температурой 500–600°C с выходом ~20% по исходным реагентам.

Порошки ZnSe подвергали измельчению в планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 в стальном (AISI 304) стакане объемом 245 см³. В качестве мелющих тел использовали 50 шариков из нитрида кремния Si₃N₄ диаметром 10 мм, загрузка ZnSe составляла 20 г. Размол осуществляли при скорости вращения стакана 150 об/мин с чередованием 10 мин работы/10 мин охлаждения и изменением направления вращения.

Порошки ZnSe после различного времени размола (0, 2, 4, 6, 12, 20, 40 и 60 ч) подвергали горячему прессованию в вакууме. Остаточное давление в камере не превышало 2 Па. Порошки предварительно формировали в таблетку диаметром 20 мм на одноосном прессе (давление 2 МПа), затем переносили ее в графитовую форму. Пуансоны были изолированы от ZnSe порошкообразным нитридом бора. Режим горячего прессования включал предварительный нагрев до температуры 1050°C при одноосном давлении 1.25 МПа и выдержке 5 мин, затем температуру снижали до 1000°C, и она была фиксированной в течение 100 мин при давлении 50 МПа. Скорость нагрева составляла 20 град/мин, охлаждение осуществляли без приложения давления в режиме выключенной печи.

Полученные керамики были обработаны горячим изостатическим прессованием в течение 20 ч при давлении аргона 90 МПа, затем отполированы алмазными суспензиями до третьего класса чистоты согласно ГОСТ 11141-84.

Морфологию порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-5500 (Hitachi High-Tech. Corp., Япония). Измерение удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) порошков проводили методом адсорбции азота на приборе Sorbi-MS (Мета, Россия) при использовании уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Эквивалентный диаметр частиц ($d_{БЭТ}$, нм) рассчитывали в предположении сферичности их формы: $d_{БЭТ} = 6000 / (\rho \times S_{БЭТ})$, где ρ – теоретическая плотность ZnSe (5.27 г/см³). Гранулометрический состав порошков определяли методом динамического рассеяния света в водной среде с использованием анализатора размера частиц и ζ -потенциала NanoBrook 90Plus Zeta (Brookhaven Instr. Corp., США). Измерения проводили в диапазоне размеров частиц от 1 нм до 10 мкм предварительной деагломерацией порошков ультразвуковой обработкой и добавлением поверхностно-активного вещества DOLAPIX.

Регистрацию спектров пропускания керамик ZnSe осуществляли методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе Tensor 27 (Bruker Corp., США). Фотографии дефектов получены на оптическом микроскопе AxioPlan 2 (Zeiss, Германия) в отраженном и проходящем свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные CVD-порошки ZnSe имели характерный для этого соединения светло-желтый цвет и представляли собой смесь частиц разных размеров (от субмикронного до ~ 3 мкм). Распределение частиц по размерам в зависимости от времени размола (0–40 ч) показано на рис. 1. Здесь и далее численное значение присвоенного номера образца соответствует времени размола порошка. Для всех образцов характерно полидисперсное распределение. В исходном порошке ZnSe объемная доля субмикронных частиц составляет 11%. С увеличением времени размола дисперсность порошка возрастает; частицы размером >1 мкм не обнаруживаются при режимах ≥ 20 ч.

На рис. 2 приведены данные измерений $S_{\text{БЭТ}}$ и $d_{\text{БЭТ}}$ порошков. Режим размола 60 ч обеспечил десятикратное уменьшение $d_{\text{БЭТ}}$ от 1630 до 150 нм. В начале размола $S_{\text{БЭТ}}$ ожидается возрастает быстрее, чем при дальнейшей обработке (после разрушения крупных агломератов). Например, после 20 ч обработки размер частиц уменьшается в 6.5 раз до уровня 250 нм, а за следующие 20 ч – только в 1.7 раза.

В качестве примера на рис. 3 приведены микроснимки CVD-порошков ZnSe для режимов размола 2 и 60 ч. Показано, что первичные частицы после механической обработки имеют плотную кристаллическую структуру с изометрической морфологией. Они объединены в мягкие агломераты, характеризующиеся отсутствием перешейков между частицами. С ростом продолжительности размола несколько увеличивается доля наноразмерных частиц, однако основное количество первичных частиц имеет субмикронный размер. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований методами адсорбции азота и динамического рассеяния света.

Фотографии керамик ZnSe, консолидированных в одинаковых условиях из подготовленной серии CVD-порошков, представлены на рис. 4. Образцы имеют форму диска диаметром 20 мм и толщиной 2 мм. Все керамики ZnSe, кроме об-

разцов **40** и **60**, прозрачны в видимом диапазоне длин волн. Цвет варьируется от желтого до коричнево-желтого. Визуальное заметное потемнение керамик наблюдали для образца **6** ZnSe и последующих.

В спектрах пропускания керамик ZnSe (рис. 5) фиксируются полосы поглощения примесных соединений. Интенсивный пик с максимумом при 4.23 мкм, а также широкие полосы с максимумами при 13.75, 14.80 и 15.25 мкм относятся к оксиду углерода(IV), вероятно, находящемуся в порах [23]. Явно выраженной зависимости их интенсивности от времени размола порошков не наблюдается.

Интенсивный пик с максимумом для различных образцов в довольно широких пределах

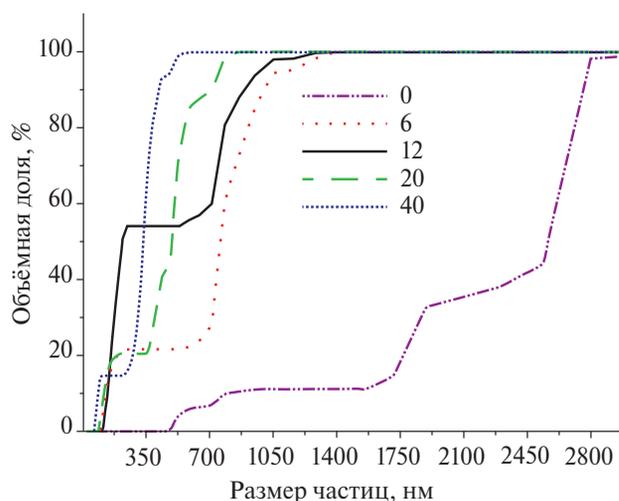


Рис. 1. Влияние времени размола (0, 6, 12, 20 и 40 ч) на интегральные кривые объемного распределения частиц по размерам для CVD-порошков ZnSe.

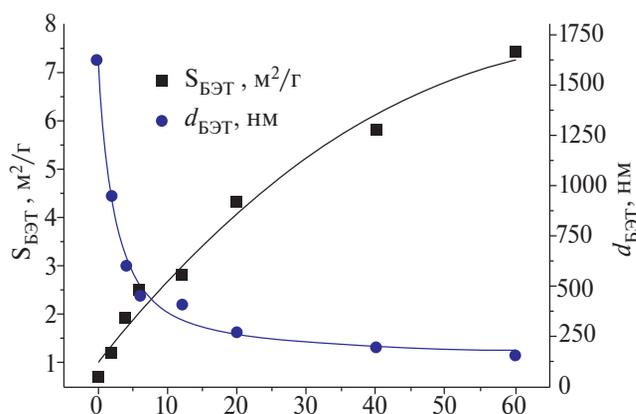


Рис. 2. Влияние времени размола на удельную площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ и эквивалентный диаметр частиц $d_{\text{БЭТ}}$ CVD-порошков ZnSe.

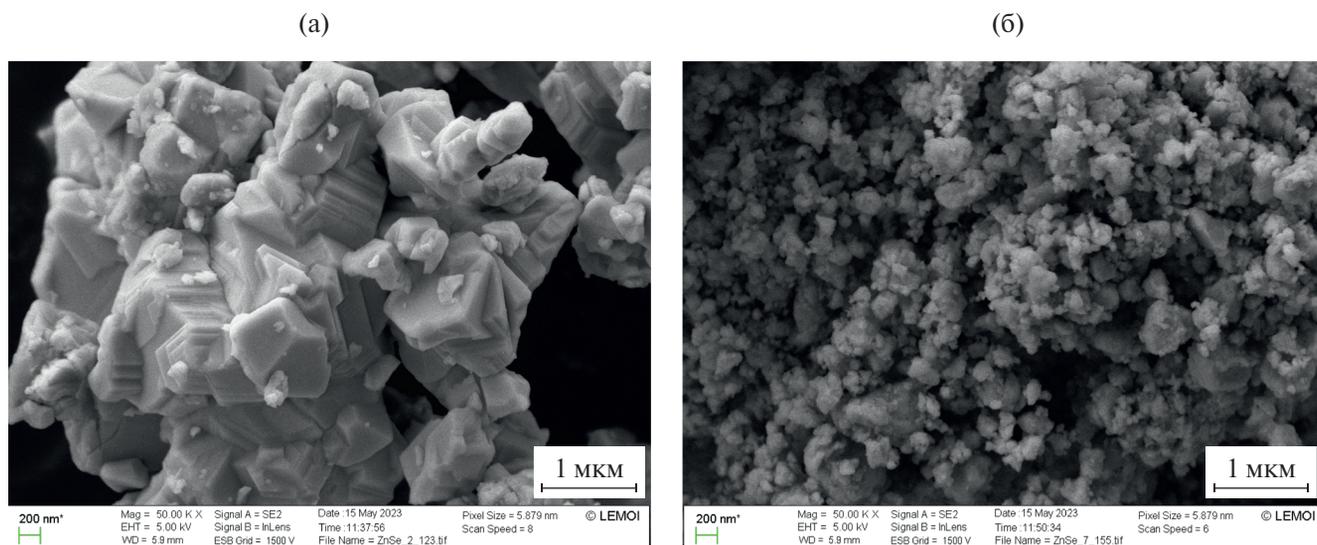


Рис. 3. Микрофотографии CVD-порошков ZnSe после размола в течение 2 (а) и 60 ч (б).



Рис. 4. Внешний вид образцов керамик ZnSe из CVD-порошков с разным временем размола.

(от ~ 9.03 до 9.80 мкм) объясняется загрязнением кислородом. Смещение пика, вероятно, обусловлено как формированием связей с различными элементами (цинком [24], кремнием, в качестве источника последнего выступают размольные шары), так и различным содержанием селена в их координационной сфере и/или образованием новых соединений, например силиката цинка. Намеренное введение 0.02 мол. % нанопорошка оксида цинка в образцы перед

горячим прессованием (чуть более предела его растворимости в ZnSe) приводит к появлению широкого пика с максимумом при 9.11 мкм, а также менее выраженных пиков при 8.58 , 12.57 и 12.85 мкм. В исследуемых образцах пик при 8.58 мкм не фиксируется ввиду его малой интенсивности, другие два не разделяются и образуют широкую полосу от ~ 12.20 до 13.50 мкм с отличным от образца к образцу максимумом. Интенсивность пиков, отвечающих за наличие

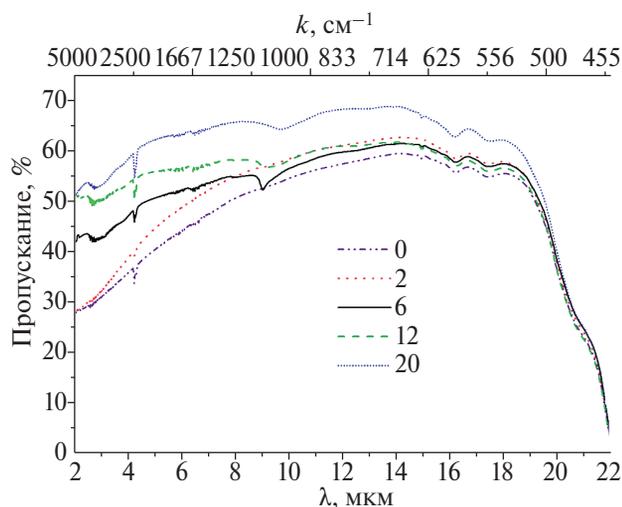


Рис 5. Спектры пропускания керамик ZnSe, полученных из CVD-порошков с временем размола 0, 2, 6, 12 и 20 ч.

кислорода, растет со временем размола, и отсутствует в керамике **0**. Из этих результатов следует, что CVD-порошки ZnSe достаточно инертны и могут без заметного загрязнения храниться и использоваться на воздухе. Ряд экспериментов проводили на порошках со сроком хранения более года в полиэтиленовом пакете, и керамики на их основе не отличались по уровню загрязнения от полученных из свежизготовленных порошков, т.е. поступление кислорода в ZnSe происходит в результате размола CVD-порошков на воздухе вследствие механоактивации и износа размольной гарнитуры.

Проблема данного типа загрязнений может решаться несколькими способами: путем подбора условий CVD-синтеза для получения порошков заданного гранулометрического состава и варьированием процедуры размола (проведением его в инертной атмосфере и/или посттермической обработке готового продукта в аргоне, селеноводороде и т.п.

Еще один пик в спектрах керамик (за исключением образца **0**) имеет максимум при 2.93 мкм и относится к поглощению ионами Fe^{2+} [25], внесенными в порошки из-за применения стального размольного стакана. Поскольку конечной целью данного исследования является в том числе создание лазерных керамических элементов $Fe^{2+} : ZnSe$, примесь железа не является лимитируемой. Более того, представляется целесообразным изготовление всего комплекта размольной гарнитуры из Fe-содержащих сплавов при создании керамик $Fe^{2+} : ZnSe$.

Максимумы пика CO_2 (4.23 мкм) и полосы люминесценции ионов Fe^{2+} в ZnSe (4.35 мкм) имеют близкое положение. Хотя, как правило, генерация в активных элементах $Fe^{2+} : ZnSe$ без дополнительной селекции смещается в длинноволновую область (~4.50 мкм), где уже не наблюдается поглощение CO_2 , существует вероятность увеличения нерадиационных потерь и дополнительного нагрева активного элемента в результате наличия CO_2 в керамике. Поэтому вопрос допустимого содержания данной примеси требует дополнительных исследований.

С увеличением времени размола пропускание керамик ZnSe в средней ИК-области постепенно повышается и достигает максимального уровня при использовании 20-часовой обработки. Максимум прозрачности (69% при теоретическом 70%) для образца **20** соответствует длине волны 14.00 мкм. Оптическое пропускание постепенно снижается при смещении в область меньших длин волн и на длине волны генерации $Fe^{2+} : ZnSe$ лазера (4.50 мкм) составляет 61%. Дальнейшее увеличение времени размола приводит к получению практически непрозрачных керамик ZnSe (образцы **40** и **60**).

Это связано с наличием разнонаправленных процессов во время консолидации, что находит отражение в финишной микроструктуре керамики. Без размола порошки содержат относительно крупные частицы, имеющие наименьшую спекаемость. Исходный размер пор при компактировании порошка обычно сопоставим с размерами частиц и их агломератов [26]. Поэтому в полидисперсных порошках поры также имеют широкое распределение по размерам. Более крупные поры являются центрами стока вакансий и не только не уменьшаются в размере, а в ряде случаев даже увеличиваются в процессе консолидации. На рис. 6 приведены фотографии объема керамик с разным временем размола исходных CVD-порошков ZnSe. Видно, что снижение среднего размера частиц в результате их размола приводит к уменьшению количества и размера остаточных пор. В образце **2** наблюдаются множественные скопления пор микронных размеров по всему объему, а в образце **20** — лишь отдельные поры, вероятно, сформировавшиеся вследствие наличия остаточных агломератов или дефектов прессования.

Другим последствием преобладания крупных частиц в исходном порошке является меньшая движущая сила роста зерна в керамике. Крупные

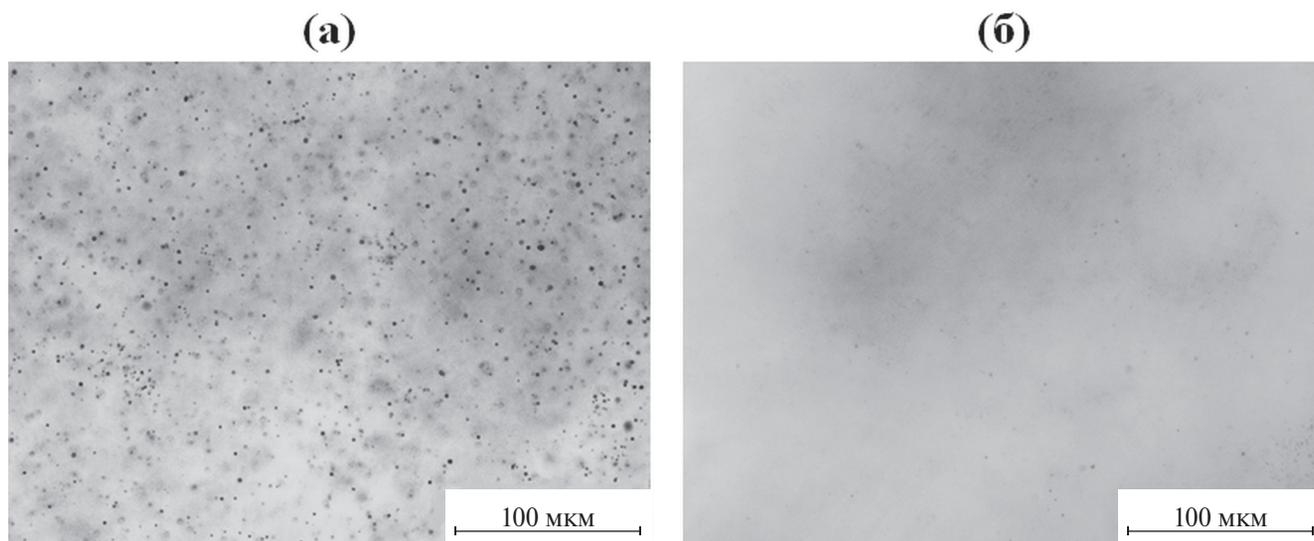


Рис. 6. Фотографии пор в объеме керамик ZnSe **2** (а) и **20** (б).

частицы при спекании быстро поглощают соседние субмикронные зерна. Их дальнейший рост замедляется ввиду близких размеров, и движение границ не обеспечивает заметного снижения общей свободной энергии системы. На рис. 7 представлены гистограммы распределения зерен по размерам, а в табл. 1 – средние размеры зерен полученной серии образцов. Видно, что керамика **0** имеет наиболее узкое распределение зерен по размерам (рис. 7а) и наименьший их средний размер по сравнению с образцами **2–20**.

При размоле порошков их исходные крупные частицы становятся более изолированными за счет увеличения количества субмикронных частиц, и лишь полное поглощение последних приводит межзеренные границы в относительное равновесие. Это способствует росту среднего размера зерен и их дисперсии. При доле крупных частиц по отношению к субмикронным на уровне ~ 5 об. % движение их границ не встречает ограничений и инициирует начало вторичной рекристаллизации. В частности, морфология образца **6** характеризуется бимодальной зеренной структурой: аномально крупные зерна окружены

сеткой из более мелких, которые занимают примерно равные площади (рис. 8а).

Последующий размол еще больше сокращает объемную долю крупных частиц. Спексаемость мелкой фракции возрастает, что позволяет сформировать относительно равновесную зеренную структуру до начала интенсивного роста зерен. Поэтому в образце **12**, несмотря на крупный размер зерен и их бимодальный тип распределения (рис. 7б), не создаются условия для активизации вторичной рекристаллизации.

Измельчение в течение 20 ч позволяет перевести размерность всех частиц в субмикронный диапазон, что наиболее благоприятно отражается как на их спексаемости, так и на однородности упаковки в компакте. Поэтому образец содержит незначительное количество пор и обладает наибольшей прозрачностью в исследуемой серии (табл. 1).

Другим фактором, влияющим на рост зерна и оптическую прозрачность керамик ZnSe, является рост загрязнения порошков с увеличением продолжительности размолы. Соединения

Таблица 1. Некоторые характеристики серии керамик ZnSe, полученных из CVD-порошков с разным временем размолы (0–60 ч)

Параметр	Образец							
	0	2	4	6	12	20	40	60
Пропускание при $\lambda = 4.5$ мкм, %	38	42	50	50	55	61	–	–
Средний размер зерна, мкм	82	123	113	8*/189*	224	130	6	7

* Наблюдается вторичная рекристаллизация, средний размер зерна зависит от выбранной области исследования. Представлены данные для характерных зон с мелкозернистой и крупнозернистой структурами соответственно.

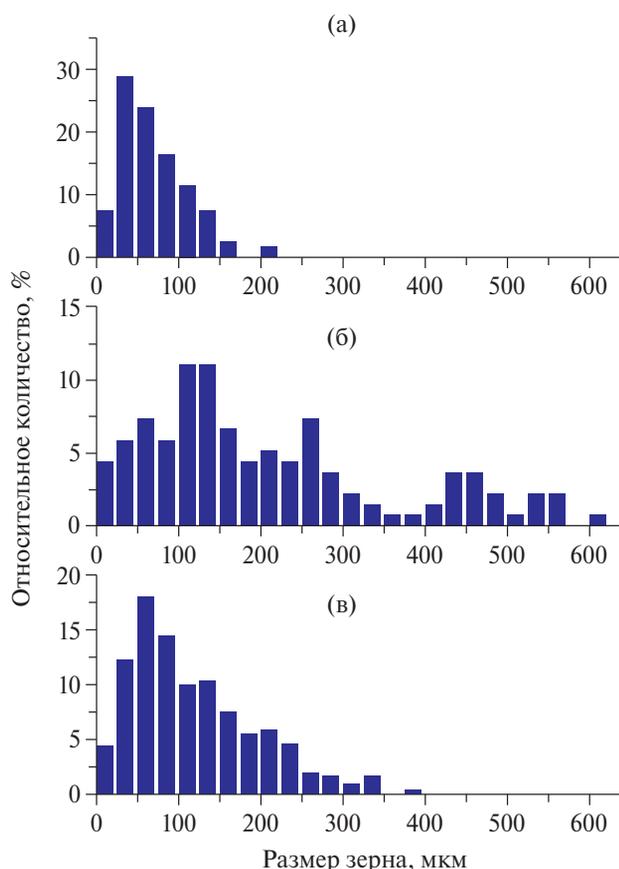


Рис. 7. Гистограммы распределения зерен по размерам для керамик ZnSe: образцы **0** (а), **12** (б), **20** (в).

кремния и/или кислорода образуют вторичные фазы и обуславливают повышение рассеяния в керамиках. Можно предположить, что в образцах с увеличением времени размолла постепен-

но начинает преобладать вклад вторичных фаз в рассеяние по сравнению с порами. На рис. 8 приведены фотографии поверхности керамик после химического травления. Так, в наиболее прозрачном образце **20** фиксируются включения вторичных фаз (рис. 8б). В образцах **40** и **60** содержание примесей настолько высоко, что их концентрирование по границам блокирует рост зерен селенида цинка. Средний размер зерна в этих образцах в ~ 15 – 30 раз меньше, чем в других образцах серии (табл. 1). Непрозрачность данных образцов также может быть обусловлена снижением спекаемости порошков вследствие накопления ими дефектов при размоле.

Данное исследование согласуется с общепринятой концепцией о необходимости применения субмикронных (предпочтительно размером ≤ 0.2 мкм) порошков для получения прозрачной керамики, что, однако, не является единственным условием [27]. Существенное повышение реакционной способности, в частности к взаимодействию с кислородом неоксидных материалов, с уменьшением размеров частиц [28, 29], обуславливает в нашем случае лучшие результаты при использовании порошков со средней модой 0.3 мкм. Повышенной реакционной способностью материала также обусловлен выбор “сухого” деагломерирования ZnSe вместо более эффективного коллоидного измельчения, проводимого, как правило, в воде или спиртах.

Предварительные эксперименты по деагломерации в абсолютном изопропиловом спирте показали существенное возрастание

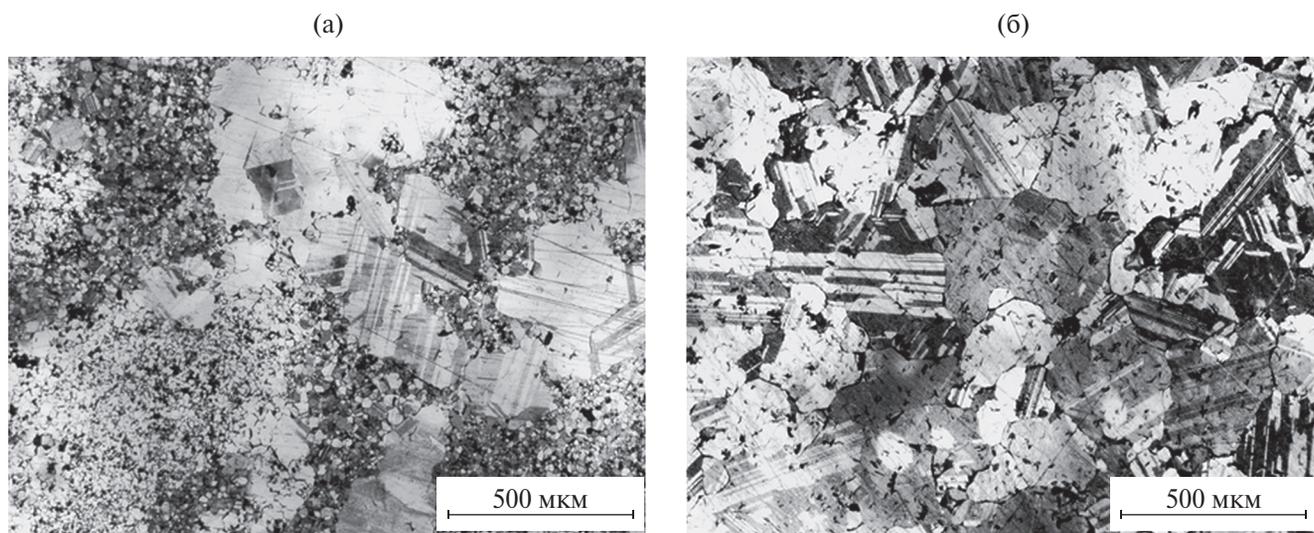


Рис. 8. Фотографии микроструктур керамик ZnSe: образцы **6** (а) и **20** (б).

линии поглощения в области 9–10 мкм, тогда как общий уровень пропускания полученных керамик ZnSe практически совпадал с данными для “сухого” деагломерирования. Увеличение интенсивности пика, связанного с кислородом, вероятно, обусловлено возрастанием доли более реакционноспособных наноразмерных частиц в порошке в результате разрушения субмикронных частиц, которые существенно меньше разрушаются без дисперсионной среды. А общая пористость, связанная с наличием в порошке агломератов, практически не изменяется, поскольку и при “сухом”, и при “мокром” измельчении крупные агломераты разрушаются эффективно; для полного их устранения требуется соответствующее количество соударений их с размольными шарами, которое не зависит от наличия или отсутствия дисперсионной среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность применения CVD-порошков ZnSe в технологии оптической керамики. Показано, что исходные порошки имеют размеры частиц в диапазоне от 0.35 до 3 мкм при эквивалентном диаметре частиц $d_{\text{БЭТ}} = 1.65$ мкм. Сочетание методов горячего прессования и последующего горячего изостатического прессования позволяет получить оптически прозрачный ZnSe с максимальным пропусканием 69%. При размоле CVD-порошков в течение 20 ч размер всех частиц снижается до субмикронного, а керамика на их основе имеет наибольшую прозрачность в серии (69 или 98% от теоретической при длине волны 14 мкм и 61% в области генерации $\text{Fe}^{2+} : \text{ZnSe}$ лазера при длине волны 4.5 мкм). Фактором, снижающим пропускание керамик, является загрязнение в процессе размолла соединениями кислорода, а также кремния при использовании размольной гарнитуры из Si_3N_4 .

Применение CVD-порошков ZnSe в технологии оптической керамики представляется перспективным. Дальнейшая оптимизация должна быть направлена на снижение загрязнения исходных порошков путем подбора материала размольной гарнитуры, созданием инертной атмосферы при размолле, последующей обработкой порошков для удаления кислорода (в инертной/восстановительной/селеносодержащей атмосфере), изменением условий проведения CVD-синтеза порошков ZnSe для достижения целевых морфологии и дисперсного состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00512), <https://rscf.ru/project/23-23-00512/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Page R.H., DeLoach L.D., Wilke G.D. et al. // Cr²⁺-doped II-VI crystals: new widely-tunable, room-temperature mid-IR lasers, in: LEOS '95. IEEE Lasers Electro-Optics Soc. 1995 Annu. Meet. 8th Annu. Meet. Conf. Proc.30–31 October. San Francisco, 1995. P. 449. <https://doi.org/10.1109/LEOS.1995.484795>
2. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H. et al. // Opt. Lett. 1999. V. 24. № 23. P. 1720. <https://doi.org/10.1364/OL.24.001720>
3. Schepler K.L., Peterson R.D., Berry P.A. et al. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2005. V. 11. № 3. P. 713. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2005.850570>
4. Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B. et al. // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13. № 5. P. 055002. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/5/055002>
5. Kurashkin S.V., Martynova O.V., Savin D.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. № 7. P. 075801. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab21cd>
6. Balabanov S.S., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. № 5. P. 055004. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab09e8>
7. Palashov O.V., Starobor A.V., Perevezentsev E.A. et al. // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 14. P. 3944. <https://doi.org/10.3390/ma14143944>
8. Dormidonov A.E., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M. et al. // Phys. Wave Phenom. 2020. V. 28. № 3. P. 222. <https://doi.org/10.3103/S1541308X20030073>
9. Timofeeva N., Balabanov S., Li J. // Ceramics. 2023. V. 6. № 3. P. 1517. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030094>
10. Yavetskiy R.P., Balabanov A.E., Parkhomenko S.V. et al. // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. № 1. P. 49. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0416-3>
11. Karki K., Yu S., Fedorov V. et al. // Opt. Mater. Express. 2020. V. 10. № 12. P. 3417. <https://doi.org/10.1364/OME.410941>
12. Yu S., Carloni D., Wu Y. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 8. P. 4159. <https://doi.org/10.1111/jace.17144>
13. Zhou G., Calvez L., Delaizir G. et al. // Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun. 2014. V. 8. P. 436.

14. Yu S., Wu Y. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 12. P. 7089.
<https://doi.org/10.1111/jace.16612>
15. Luo Y., Yin M., Chen L. et al. // Opt. Mater. Express. 2021. V. 11. № 8. P. 2744.
<https://doi.org/10.1364/OME.432380>
16. Wei S., Zhang L., Yang H. et al. // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. № 4. P. 1131.
<https://doi.org/10.1364/OME.7.001131>
17. Luo Y., Yin M., Chen L. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 3. P. 3473.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.125>
18. Gao J.L., Liu P., Zhang J. et al. // Solid State Phenom. 2018. V. 281. P. 661.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.281.661>
19. Гаврищук Е.М. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1030.
<https://doi.org/10.1023/A:1025529017192>
20. Li J., Liu J., Liu B. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 10. P. 2497.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.004>
21. Parkhomenko S., Balabanov A., Kryzhanovska O. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 17. P. 29048.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.179>
22. Гаврищук Е.М., Савин Д.В., Иконников и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 8. С. 928.
<https://doi.org/10.1134/S0020168506080061>
23. Пермин Д.А., Беляев А.В., Кошкин В.А. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 901.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21080248>
24. Морозова Н.К., Плотниченко В.Г., Гаврищук Е.М. и др. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 8. С. 920.
<https://doi.org/10.1023/A:1025004808839>
25. Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Гладилин А.А. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 459.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19050014>
26. Рарунов Е.К., Portnyagin A.S., Modin E.B. et al. // Mater. Charact. 2018. V. 145. P. 294.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.044>
27. Goldstein A., Krell A. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 10. P. 3173.
<https://doi.org/10.1111/jace.14553>
28. Садовников С.И., Сергеева С.В. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 444.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600120>
29. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1465.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X1811017X>

OPTICAL CERAMICS OBTAINED BY HOT PRESSING OF CVD-ZnSe POWDER

**S. S. Balabanov^a, N. A. Timofeeva^{a,*}, T. O. Evstropov^a,
D. Yu. Kosyanov^b, A. V. Naumova^a, S. V. Filofeev^a**

^a*G.G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of RAS, Nizhny Novgorod, 603137 Russia*

^b*Far Eastern Federal University, 690922 Vladivostok, Russia*

^{*}*e-mail: timofeeva@ihps-nnov.ru*

The influence of mechanical grinding conditions of high-purity CVD zinc selenide (ZnSe) powders on their particle size distribution, their sintering process, and the transparency of optical ceramics has been studied. Powders with an optimal granulometric composition were obtained, having an average particle size of 0.3 μm with a maximum of not more than 1 μm. These parameters were achieved by grinding the powders in a planetary ball mill for 20 hours at a grinding bowl rotation speed of 150 rpm. ZnSe optical ceramics are fabricated by a combination of hot pressing and subsequent hot isostatic pressing of CVD powders. The maximum transmission for 2 mm thick samples was 69% (close to theoretically achievable) at a wavelength of 14 μm. The combination of characteristics of CVD ZnSe powders subjected to additional grinding shows their promise for use in optical ceramic technology.

Keywords: laser ceramics, ZnSe, mechanical grinding, IR lasers

Свидетельство о регистрации средства массовой информации:
ПИ № ФС 77-80732 от 9 апреля 2021 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати г. Формат 60 × 88¹/₈ Усл. печ. л.
Уч.-изд. л. Тираж экз. Зак. Цена свободная

Учредители: Российская академия наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24: ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

16+

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

- Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрономия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США & Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика