

Том 69, Номер 9

ISSN 0044-457X

Сентябрь 2024



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 9, 2024

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хемосенсорные свойства нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$

Е. П. Симоненко, А. С. Мокрушин, И. А. Нагорнов, Ю. М. Горбань, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов

1213

Полиольный синтез серебряных нанопроволок и их применение при получении прозрачных электродов

Н. П. Симоненко, Т. Л. Симоненко, Ф. Ю. Горобцов, П. В. Арсенов, И. А. Волков, Е. П. Симоненко

1223

Изотопный эффект в ИК-спектрах высокообогащенного аморфного диоксида кремния $^A\text{SiO}_2$ ($A = 28, 29, 30$)

К. Ф. Шумовская, М. Е. Комина, М. В. Суханов, С. Д. Плехович, А. Д. Плехович, П. А. Отпкова, О. Ю. Трошин, А. Д. Буланов

1233

Карбоксониевые производные *клозо*-декаборатного аниона $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}]^-$ на основе ароматических карбоновых кислот: синтез и физико-химические свойства

А. В. Колбунова, И. Н. Ключин, А. С. Кубасов, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов

1245

Особенности люминесценции многокомпонентных фторидов со структурой кубического пирохлора, легированных ионами европия

Н. М. Хайдуков, М. Н. Бреховских, Н. Ю. Кирикова, В. А. Кондратюк, В. Н. Махов

1254

Биостекло 45S5, легированное Bi_2O_3 , для медицинского применения

Д. Н. Грищенко, М. А. Медков

1267

Синтез и исследование термодинамических свойств германатов $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в интервале температур 320–1050 К

Л. Т. Денисова, Д. В. Белокопытова, Ю. Ф. Каргин, Г. В. Васильев, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов

1277

Синтез триэтиламмониевых солей амидиновых производных *клозо*-боратных анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и исследование их цитотоксических свойств

М. Н. Рябчикова, А. В. Нелюбин, И. Н. Ключин, Н. Ю. Карпеченко, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов

1284

Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства германата $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Л. Т. Денисова, Д. В. Белокопытова, Ю. Ф. Каргин, Г. В. Васильев, В. М. Денисов, В. В. Белецкий

1291

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Структурная организация и термическое поведение соединений $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$

А. В. Герасименко, Т. Ф. Антохина, Н. Н. Савченко

1296

Новые двойные комплексные соли $[M(im)_n][RuNOC_{15}]$ ($M = Ni, Cu$):
синтез, структура, термические свойства

А. О. Бородин, Е. Ю. Филатов, П. Е. Плюснин, Н. В. Куратьева, С. В. Корнев, Г. А. Костин

1308

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Спиновые свойства хиральных нанотрубок SiC

П. Н. Дьячков, П. А. Кулямин

1319

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез и термодинамические свойства титаната тулия

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

1329

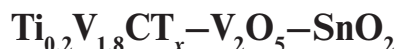
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Получение и хемосенсорные свойства нанокомпозита, полученного при гидротермальном
модифицировании Ti_2CT_x иерархически организованным $Co(CO_3)_{0.5}(OH) \cdot 0.11H_2O$

*Е. П. Симоненко, А. С. Мокрушин, И. А. Нагорнов, С. А. Дмитриева, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко,
Н. Т. Кузнецов*

1341

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА



© 2024 г. Е. П. Симоненко^{а,*}, А. С. Мокрушин^а, И. А. Нагорнов^а, Ю. М. Горбань^{а,б},
Т. Л. Симоненко^а, Н. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

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

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 26.04.2024 г.

Разработана методика модифицирования аккордеоноподобного максена сложного состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ оксидами олова(IV) и ванадия путем гидротермального синтеза SnO_2 в водно-спиртовой среде в присутствии диспергированных частиц двумерного карбида ванадия-титана, нанесения методом микроплоттерной печати на специализированную подложку покрытия состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 с последующей термической обработкой на воздухе при температуре 300°C в течение 1 ч. Для сформировавшегося нанокompозитного слоя $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SnO}_2$ комплексно изучены хемосенсорные свойства по отношению к ряду газов-аналитов: 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , бензола, ацетона, этанола, 1000 ppm H_2 , метана и 10% кислорода. Показана его высокая чувствительность и селективность к диоксиду азота при рабочих температурах 150 и 200°C : отклики на 100 ppm NO_2 составили 281 и 873% соответственно.

Ключевые слова: максен, композит, хеморезистивный газовый сенсор, микроплоттерная печать

DOI: 10.31857/S0044457X24090013, **EDN:** JTDDAI

ВВЕДЕНИЕ

Максены как относительно новый класс неорганических функциональных материалов вызывают большой интерес благодаря сочетанию таких характеристик, как высокая электропроводность, большая удельная площадь поверхности, высокая вариативность составов самих слоев M_{n+1}C_n и их поверхностных групп Т, которые определяют широкие возможности изменения свойств [1–8]. Такой комплекс свойств предполагает их применение в составе рецепторных материалов хеморезистивных газовых сенсоров [9–17].

В настоящее время в качестве газочувствительных материалов предлагается применять двумерные карбиды титана [18–21], в первую очередь $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированный в [22]. Другие максены, например Mo_2CT_x и Nb_2CT_x , в качестве газочувствительных веществ исследованы в меньшей степени [23–30]. В этом же ряду находятся и ванадийсодержащие двумерные кар-

биды: для них в открытых литературных источниках найдено менее двух десятков публикаций по апробации для детектирования газообразных токсичных и взрывоопасных аналитов или газов-маркеров социально значимых заболеваний [31–34]. В работе [31] продемонстрировано влияние метода синтеза и состава поверхностных функциональных групп на газочувствительные характеристики максена V_2CT_x . Так, образец, полученный с помощью плавиковой кислоты, способен детектировать метан, а образец, полученный с помощью системы $\text{NaF} + \text{HCl}$, чувствителен лишь к формальдегиду. В работе [34] для V_2CT_x установлена возможность сверхбыстрого обнаружения SO_2 . Статья [32] освещает возможность детектирования не только полярных, но и неполярных газов, включая водород и метан, с низким пределом обнаружения (до 2 и 25 ppm соответственно) при комнатной температуре с помощью рецепторного слоя V_2CT_x , нанесенного на гибкую полиимидную подложку. В работе [35] изучены особенности

детектирования влажности и летучих органических соединений материала на основе сложного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ в составе мультисенсорного датчика с обработкой сигналов с применением современных математических методов.

Однако тенденция к агрегации листов максенов в ходе формирования покрытий значительно ухудшает их сенсорные свойства (сильно снижая удельную площадь поверхности и, соответственно, число адсорбционных центров), что частично решается путем их модифицирования вторым компонентом [36]: проводящими полимерами [37–39], графеном [40–42], щелочными реагентами [43], халькогенидами металлов [44–46], наночастицами благородных металлов [47, 48], а также полупроводниковыми оксидами металлов [49–55], которые являются традиционными рецепторными материалами для хеморезистивных газовых сенсоров. Так, в работе [50] формирование нанокompозита $V_2CT_x-V_2O_5$ повысило отклик на 15 ppm ацетона почти в три раза по сравнению с индивидуальным максеном. Ранее нами было показано, что в случае V_2CT_x введение в состав рецепторного материала оксида ванадия V_3O_7 в результате частичного окисления максена при минимальной температуре 250°C приводит к значительному изменению чувствительности [49] – увеличению величины отклика на ряд аналитов в несколько раз. Контролируемое окисление максена более сложного состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ [56] с образованием дополнительной фазы V_2O_5 позволило получить высокие отклики на NO_2 и кислород при температурах детектирования 125–200°C, при комнатной температуре отмечена хорошая чувствительность по отношению к ацетону, этанолу и аммиаку.

В некоторых исследованиях отмечалась перспективность подхода к улучшению сенсорных свойств материалов на основе максенов путем допирования сразу несколькими полупроводниковыми оксидами металлов, благодаря чему формируются различные гетеропереходы на границах раздела фаз [57–59].

В связи с этим целью настоящей работы является исследование сенсорных свойств композиционного материала на основе ванадийсодержащего двумерного карбида сложного состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$, допированного оксидами ванадия и титана, а также наночастицами полупроводникового оксида SnO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза МАХ-фазы $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$ использовали порошки титана (>99%, ООО “СНАБ-ТЕХМЕТ”), ванадия, (99.9%, 0.5–100 мкм, ООО “РусХим”), алюминия ($\geq 98\%$, ООО “РусХим”), графита (>99.99%, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”), для получения максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ – плавиковую (50%, ч., Micropur ULSI) и соляную (х. ч., ООО “РусХим”) кислоты.

Синтез исходной МАХ-фазы $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$ проводили по известной методике, описанной в работах [33, 56, 60]. Мольное соотношение $n(V) : n(Ti) : n(Al) : n(C)$ составляло 1.8 : 0.2 : 1.2 : 1.8, отношение $m(V+Ti+Al+C) : m(KBr) = 1 : 1$, температура термической обработки в среде аргона – 1100°C, длительность – 5 ч. Получение индивидуального многослойного (аккордеон-подобного) максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ осуществляли с использованием смеси концентрированных плавиковой и соляной кислот в объемном соотношении 3 : 2 при температуре $90 \pm 2^\circ C$ в течение 5 сут [35, 49, 56]. После выделения и промывки с помощью центрифугирования порошок максена сушили в вакууме при $\sim 80^\circ C$.

Введение 10 мол. % диоксида олова(IV) в состав максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ выполняли путем контролируемого осаждения и последующей гидротермальной обработки. Для этого навеску порошка $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ массой 10 мг подвергали диспергированию в 1 мл этилового спирта в ультразвуковой ванне в течение 20 мин, затем в реакционную систему вводили расчетный объем раствора хлорида олова(II) в разбавленной соляной кислоте. Далее значение pH доводили до 9 добавлением 5%-ного водного раствора $NH_3 \cdot H_2O$. Полученную реакционную систему помещали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой объемом 5 мл и подвергали гидротермальной термообработке при 120°C в течение 1 ч (скорость нагрева составляла 2.5 град/мин). Твердую фазу продукта реакции отделяли центрифугированием, дважды промывали этанолом и диспергировали в 1 мл 1-бутанола (ч. д. а., ООО “ТД “Химмед”) в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Полученную дисперсию применяли в качестве функциональных чернил для микроплоттерной печати композиционного покрытия состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ –10 мол. % SnO_2 на поверхности специализированных датчиков. Нанесенные покрытия сушили при 80°C в вакууме, далее

образец хранили на воздухе при обычной влажности.

С целью дополнительного модифицирования материала полупроводниковым оксидом ванадия проводили термическую обработку датчика на воздухе в течение 1 ч при 300°C, что несколько превышает минимальную для формирования отдельной фазы оксида ванадия температуру термической обработки 250°C, представленную в работах [49, 56].

Рентгенограммы образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database.

Исследование особенностей микроструктуры образцов исходного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ и композиционных материалов на его основе проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа Fib-Sem Tescan Amber (Tescan s.r.o., Чехия) при ускоряющем напряжении 2 кВ, а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Сенсорные свойства полученного композиционного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ измеряли на специализированной установке [61–63]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью трех контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100, 200 и 1000 мл/мин. Полученный рецепторный слой $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , бензола (C_6H_6), ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 1000 ppm H_2 , метана (CH_4) и 10% кислорода (O_2). В качестве источника анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе. Для построения базовой линии газов применяли синтетический воздух, а при детектировании кислорода – азот (99.9999%). Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора

Testo 868. Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 Гом.

Отклик на все газы рассчитывали по формуле:

$$S_1 = \frac{|R_{\text{BL}} - R_{\text{g}}|}{R_{\text{BL}}} \times 100\% \quad (1)$$

где R_{BL} – базовая линия, сопротивление при напуске синтетического воздуха или азота (для определения кислорода в качестве базовой линии использовали азот, для других газов – синтетический воздух), R_{g} – сопротивление при заданной концентрации газообразного аналита в синтетическом воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и исследование композиционного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$

На рис. 1 представлена микроструктура полученного многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ по данным ПЭМ. Как видно из рис. 1, размер агрегатов варьирует по диаметру от 0.3 до 1.5 мкм, а по толщине от 0.35 до 2.5 мкм. При этом иногда встречаются относительно малослойные агрегаты толщиной ~30–150 нм, вероятно, отслоившиеся от крупных частиц. Расстояние между явно выделенными стопками максенов в составе аккордеоноподобного агрегата изменяется в интервале от 10 до 80–90 нм. Большое увеличение микроструктуры показывает, что на краю максеновых частиц могут встречаться мелкие глобулярные образования диаметром <5–15 нм, которые можно отнести к продуктам деградации максена, образовавшимся в ходе его промывки и сушки.

РФА (рис. 2) свидетельствует о том, что после вытравливания слоев алюминия из состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ образуется достаточно чистый продукт, содержащий лишь небольшую примесь исходной МАХ-фазы. Рефлексы кубического VC, присутствовавшие в $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$, в синтезированном максене $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ не найдены. Следует отметить, что смещение положения рефлекса (002) от 13.5° до 8.7° иллюстрирует увеличение межслоевого расстояния от 6.6 (для МАХ-фазы) до 10.2 Å (для $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$).

Проведение гидротермального синтеза SnO_2 в присутствии максена приводит к существенной аморфизации продукта (рис. 2, рентгено-

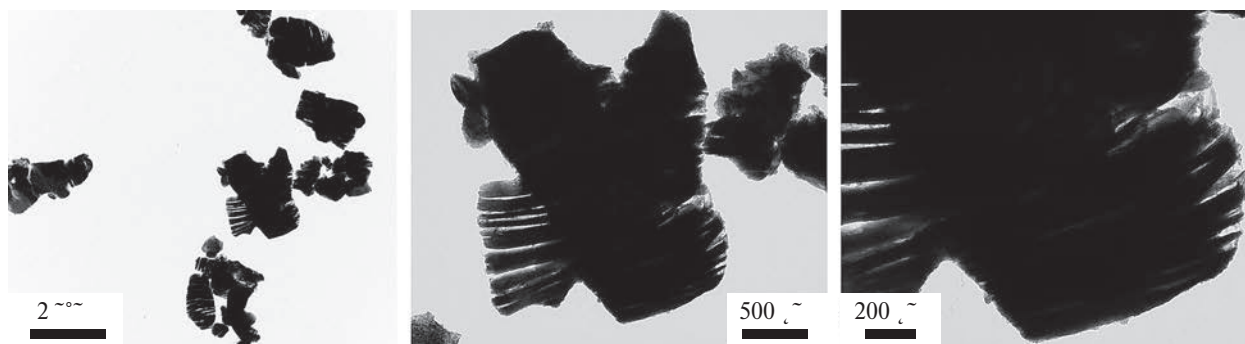


Рис. 1. Микроструктура полученного многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ по данным ПЭМ

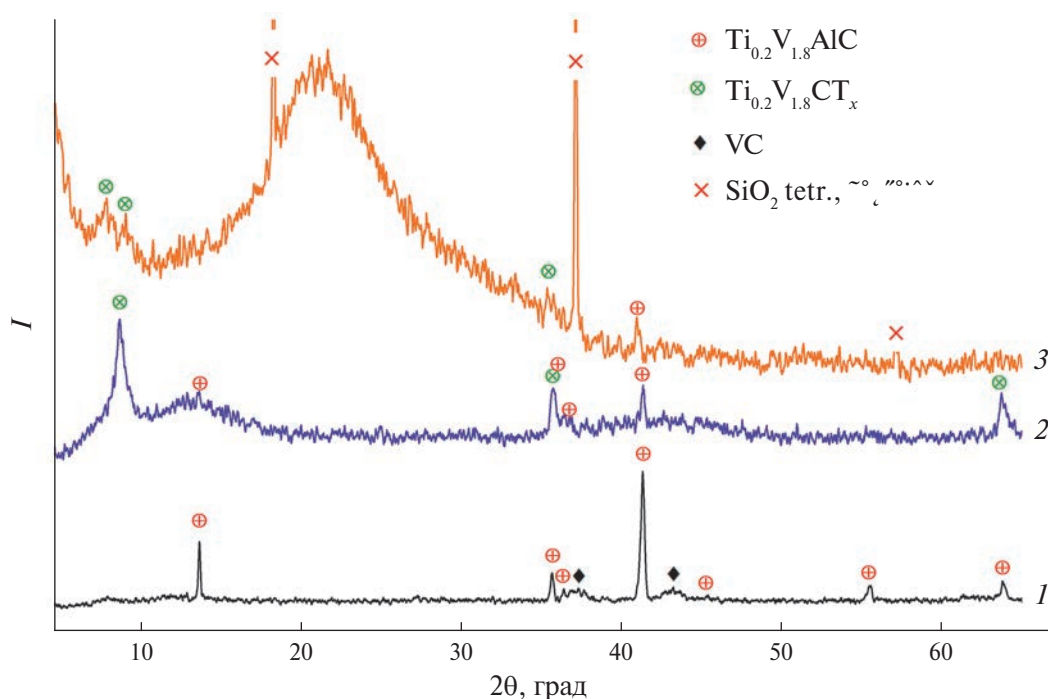


Рис. 2. Рентгенограммы исходной МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ (1), синтезированного многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ (2) и композиционного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--SnO}_2$, полученного в результате гидротермального синтеза (3)

грамма 3): интенсивность рефлексов, связанных с максеном $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$, кардинально уменьшилась. Кроме того, происходит раздвоение наиболее показательного рефлекса (002), что говорит о формировании нескольких фракций многослойного максена с межслоевыми расстояниями ~ 11.3 ($2\theta = 7.8^\circ$) и ~ 9.9 Å ($2\theta = 8.9^\circ$).

Как показывает ПЭМ (рис. 3), гидротермальный синтез диоксида олова при умеренной температуре приводит к тому, что отдельные наночастицы SnO_2 диаметром 2–5 нм, помимо образования собственных рыхлых и мало связанных агрегатов, внедряются в межслоевое пространство многослойных максенов (рис. 3, показаны желтыми стрелками) и покрывают их аккордеоноподобные агрегаты (показаны

зелеными стрелками). Тем не менее каркасные агрегаты модифицированного максена являются основной фазой в нанокompозите $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--SnO}_2$.

После окисления нанесенного на специализированную сенсорную подложку композита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--SnO}_2$ при температуре 300°C на рентгенограмме не наблюдается рефлекс (002) для оставшегося максена, о существовании которого говорит сохранившийся темно-серый цвет покрытия. Кроме того, на фоне чрезвычайно интенсивных рефлексов подложки (Al_2O_3 [64] и Pt [65]) с некоторым приближением можно выделить малоинтенсивные и чрезвычайно уширенные рефлексы фаз SnO_2 [66] и текстурированного V_2O_5 [67] с некоторым дефицитом по кислороду.

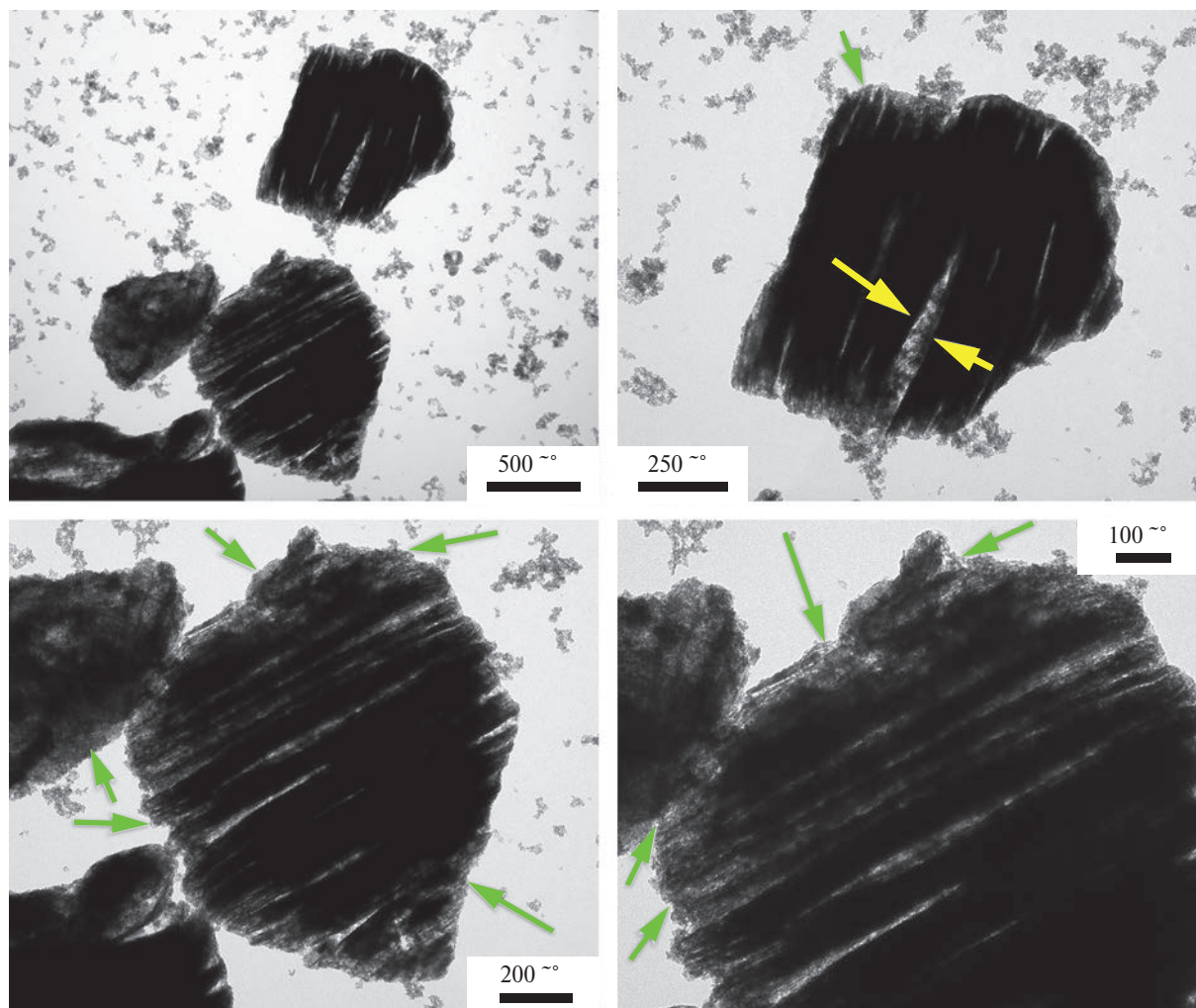
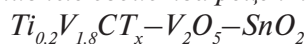


Рис. 3. Микроструктура композиционного наноматериала $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-SnO_2$ по данным ПЭМ; желтыми стрелками обозначено внедрение наночастиц SnO_2 между слоями максена, зелеными — их расположение на поверхности аккордеоноподобных агрегатов

РЭМ покрытия $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-V_2O_5-SnO_2$ (рис. 4) позволяет сделать вывод о существенной деградации многослойного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$, однако в объеме присутствуют и остаточные аккордеоноподобные агрегаты. Наблюдаемые трещины могут быть результатом разницы в термических коэффициентах расширения нанесенного изначально композиционного состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-10$ мол. % SnO_2 и образовавшегося при окислении максена состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-V_2O_5-SnO_2$. Высокая пористость данного рецепторного слоя создает предпосылки для его более высокой газовой чувствительности.

Хеморезистивные свойства рецепторного слоя



На первом этапе хеморезистивных изменений для полученного композитного слоя

$Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-V_2O_5-SnO_2$ комплексно изучена чувствительность к широкой группе газов-аналитов (100 ppm CO , NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , C_3H_6O , C_2H_5OH , 1000 ppm H_2 , CH_4 , 10% O_2) при рабочих температурах 200 и 150°C. На рис. 5 представлена диаграмма селективности, составленная из откликов на эти газы. Из всех анализируемых газов наибольший отклик наблюдается для NO_2 ($S = 873$ и 281% при рабочих температурах 200 и 150°C соответственно), он значительно превышает отклики на все другие газы. На врезке (рис. 5) представлены отклики на остальные газы. Стоит отметить заметные отклики при температуре детектирования 200°C на O_2 , CO , этанол, ацетон и аммиак: $S = 18, 18, 20, 32$ и 16% соответственно. При уменьшении рабочей температуры до 150°C отклики заметно снижаются.

Более подробно изучена чувствительность полученного композиционного материала

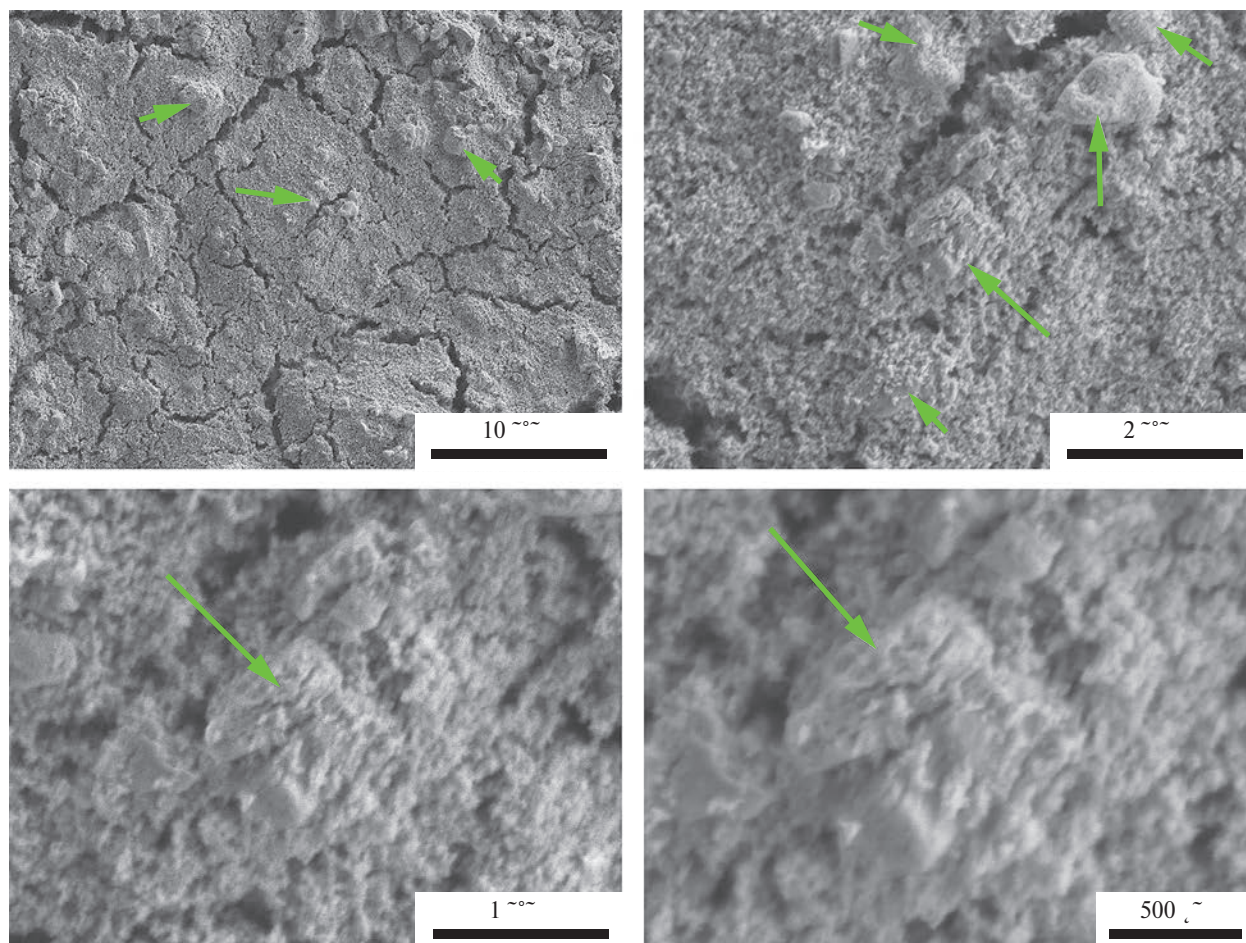


Рис. 4. Микроструктура покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-SnO}_2$ после его окисления при температуре 300°C и образования состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ по данным РЭМ. Стрелками обозначены агрегаты многослойного максена в составе материалов

$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ по отношению к различным концентрациям NO_2 (4–100 ppm) при рабочей температуре 200°C (рис. 6). Показано, что при таком увеличении концентрации диоксида азота происходит повышение откликов от 74 до 873% соответственно. Такие величины откликов существенно выше, чем было установлено нами ранее для композиционного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5$, для которого отклик на 100 ppm NO_2 при рабочей температуре 200°C составил $\sim 200\%$ [56]. Вероятно, это стало возможным благодаря более высокой удельной площади поверхности нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, в котором частицы диоксида олова приводят к увеличению расстояния между стопками пластин максена в агрегатах и препятствуют их повторному слипанию в ходе формирования покрытия и его сушки. Кроме того, для полученного в настоящей работе состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ отмечается слишком высокое сопротивление при комнатной темпе-

ратуре, которое не позволяет изучить его хемосенсорные свойства. Данный факт может быть связан с формированием барьеров Шоттки на более многочисленных границах раздела фаз.

На рис. 7 представлена воспроизводимость сигнала при детектировании 10 ppm NO_2 . Из рисунка видно, что после нескольких циклов напуска газа в течение короткого времени (150 с на напуск газа) происходит дрейф как значений отклика, так и базовой линии, что может быть связано с необратимой сорбцией NO_2 или высоким временем десорбции. С повышением времени восстановления до 500–1000 с сопротивление базовой линии возвращается до начальных значений, что свидетельствует об обратимости поверхностных процессов. Таким образом, данные явления могут свидетельствовать о различной скорости процессов адсорбции и десорбции NO_2 , что проявляется на экспериментальных графиках в виде дрейфующих значений.

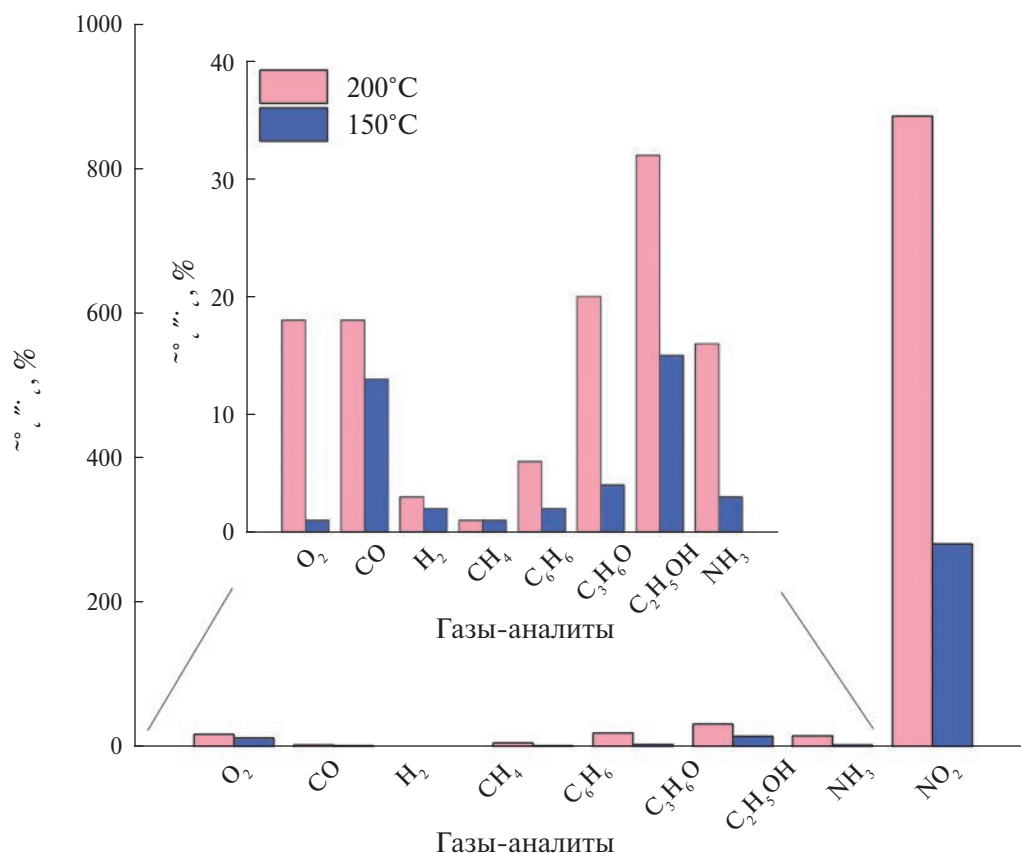


Рис. 5. Диаграмма селективности композиционного покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, составленная из откликов на различные газы (100 ppm CO, NH₃, NO₂, C₆H₆, C₃H₆O, C₂H₅OH, 1000 ppm H₂, CH₄, 10% O₂) при температурах детектирования 150 и 200°C

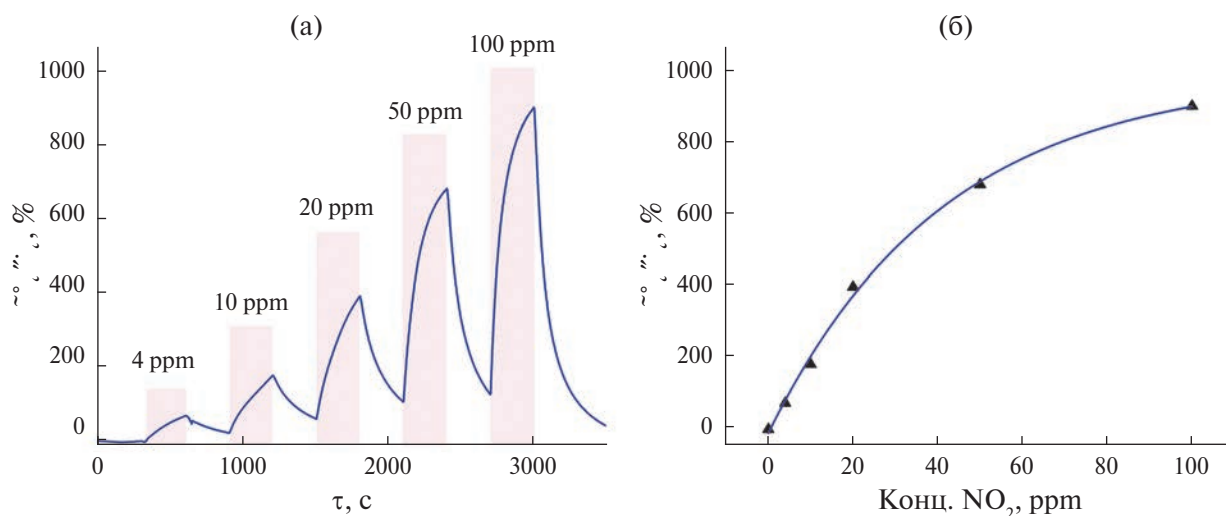


Рис. 6. Отклики композиционного покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ на 4–100 ppm NO₂ (а); зависимость отклика от концентрации NO₂ в газовой атмосфере (б); измерения проведены при рабочей температуре 200°C

При напуске аналита наблюдается увеличение (для O₂ и NO₂) или уменьшение (для всех других восстановительных газов) электрического сопротивления. Эта особенность явля-

ется типичной для детектирования указанных газов по механизму, описанному для полупроводниковых оксидов металлов *n*-типа, например оксидов олова(IV) и ванадия, входящих

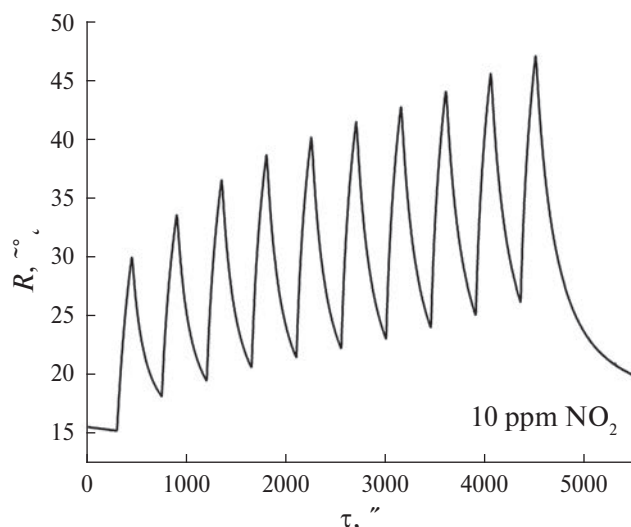


Рис. 7. Воспроизводимость сигнала композиционного покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ при детектировании 10 ppm NO_2 при рабочей температуре 200°C

в состав нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. Как известно, этот механизм связан с наличием ионсорбированного кислорода на поверхности рецепторного материала, который принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях с газами-аналитами, в результате которых происходит выделение или поглощение электронов и, соответственно, изменение электрического сопротивления рецепторного слоя. Отклик на кислород может быть обусловлен наличием кислородных вакансий или других дефектов, характерных для нестехиометрических оксидов металлов, в данном случае оксидов титана и ванадия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения композиционного материала на основе многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$, модифицированного наночастицами оксидов ванадия и олова, которая заключается в последовательных стадиях гидротермального синтеза SnO_2 в присутствии диспергированного аккордеоноподобного максена, микроплоттерной печати рецепторного слоя $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-SnO}_2$ и его дальнейшего частичного окисления на воздухе при температуре 300°C. Изучены особенности изменения фазового состава и микроструктуры продуктов.

Комплексно исследованы хемосенсорные свойства образовавшегося нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ по отношению к ряду газообразных аналитов. Выявлена его высокая

чувствительность и селективность при рабочих температурах 150 и 200°C по отношению к диоксиду азота: отклики на 100 ppm NO_2 составили 281 и 873% соответственно. Отмечена обратимость процессов адсорбции и десорбции (что не свойственно для индивидуальных максенов), а также высокие времена процесса десорбции, которые при ограничении по времени цикла десорбции могут привести к дрейфу базовой линии и, соответственно, величин отклика.

Повышенная чувствительность полученного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ по сравнению с изученным ранее $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-SnO}_2$ может быть связана с увеличением числа доступных адсорбционных центров и созданием гетеропереходов на границах раздела фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10251), <https://rscf.ru/en/project/21-73-10251/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pang J., Mendes R.G., Bachmatiuk A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.1039/C8CS00324F>
2. Tang Q., Zhou Z. // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. № 8. P. 1244. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.003>
3. Iqbal A., Sambyal P., Koo C.M. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 47. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000883>
4. Vahid Mohammadi A., Rosen J., Gogotsi Y. // Science. 2021. V. 372. № 6547. <https://doi.org/10.1126/science.abf1581>
5. Lei J.-C., Zhang X., Zhou Z. // Front. Phys. 2015. V. 10. № 3. P. 276. <https://doi.org/10.1007/s11467-015-0493-x>
6. Hong Ng V.M., Huang H., Zhou K. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 7. P. 3039. <https://doi.org/10.1039/C6TA06772G>
7. Zhan X., Si C., Zhou J. et al. // Nanoscale Horizons. 2020. V. 5. № 2. P. 235. <https://doi.org/10.1039/C9NH00571D>
8. Zhang X., Zhang Z., Zhou Z. // J. Energy Chem. 2018. V. 27. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2017.08.004>

9. *Mashangva T.T., Goel A., Bagri U. et al.* // Appl. Mater. Today. 2024. V. 38. P. 102163.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102163>
10. *Deshmukh K., Kovářik T., Khadheer Pasha S.K.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 424. P. 213514.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213514>
11. *Venkateshalu S., Grace A.N.* // Appl. Mater. Today. 2020. V. 18. P. 100509.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100509>
12. *Alwarappan S., Nesakumar N., Sun D. et al.* // Biosens. Bioelectron. 2022. V. 205. P. 113943.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113943>
13. *Mehdi Aghaei S., Aasi A., Panchapakesan B.* // ACS Omega. 2021. V. 6. № 4. P. 2450.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05766>
14. *Bhardwaj R., Hazra A.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 44. P. 15735.
<https://doi.org/10.1039/D1TC04085E>
15. *Nahiriak S., Saruhan B.* // Sensors. 2022. V. 22. № 3. P. 972.
<https://doi.org/10.3390/s22030972>
16. *Tran V.A., Tran N.T., Doan V.D. et al.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 2. P. 247.
<https://doi.org/10.3390/mi14020247>
17. *Qin R., Shan G., Hu M. et al.* // Mater. Today Phys. 2021. V. 21. P. 100527.
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100527>
18. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 5. P. 850.
<https://doi.org/10.3390/nano13050850>
19. *Chourasia N.K., Rawat A., Chourasia R.K. et al.* // Mater. Adv. 2023. V. 4. № 23. P. 5948.
<https://doi.org/10.1039/D3MA00631J>
20. *Ta Q., Thakur D., Noh J.-S.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 9. P. 477.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11090477>
21. *Peng B., Huang X.* // Front. Chem. 2022. V. 10.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1037732>
22. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4248.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
23. *Wang S., Jiang Y., Liu B. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2021. V. 343. P. 130069.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130069>
24. *Pazniak H., Varezchnikov A.S., Kolosov D.A. et al.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. № 52. P. 2104878.
<https://doi.org/10.1002/adma.202104878>
25. *Kumar A.N., Pal K.* // Mater. Adv. 2022. V. 3. № 12. P. 5151.
<https://doi.org/10.1039/d2ma00301e>
26. *Rathi K., Arkoti N.K., Pal K.* // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. № 22.
<https://doi.org/10.1002/admi.202200415>
27. *Thomas T., Ramos Ramón J.A., Agarwal V. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 336. P. 111872.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111872>
28. *Okawa A., Yang M., Hasegawa T. et al.* // Discov. Mater. 2023. V. 3. № 1. P. 12.
<https://doi.org/10.1007/s43939-023-00048-4>
29. *Wang P., Guo S., Zhao Y. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2024. V. 398. P. 134710.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134710>
30. *Wang W., Yao Y., Xin J. et al.* // Nanotechnology. 2024. V. 35. № 21. P. 215502.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad2b4a>
31. *Wu M., An Y., Yang R. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 6. P. 6257.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01059>
32. *Lee E., VahidMohammadi A., Yoon Y.S. et al.* // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 6. P. 1603.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00303>
33. *Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al.* // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
34. *Guo L., Han H., Li Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 123. № 1.
<https://doi.org/10.1063/5.0156402>
35. *Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 7. P. 1.
36. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 850. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano13050850>
37. *Wang X., Zhang D., Zhang H. et al.* // Nano Energy. 2021. V. 88. P. 106242.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106242>
38. *Cai Y., Wang Y., Wen X. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2022. V. 1225. P. 340256.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340256>
39. *Qiu J., Xia X., Hu Z. et al.* // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 6. P. 065501.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac33d3>
40. *Ma J., Zhai H., Zhang Z. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2023. V. 6. № 21. P. 19797.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03615>
41. *Lee S.H., Eom W., Shin H. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 9. P. 10434.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b21765>
42. *Tran N.M., Ta Q.T.H., Noh J.-S.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 273. P. 125087.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125087>
43. *Zhang Y., Jiang Y., Duan Z. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2021. V. 344. № 2. P. 130150.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130150>
44. *Zhang Y., Li Y., Jiang Y. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2024. V. 411. P. 135788.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135788>

45. Tian X., Yao L., Cui X. et al. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. № 10. P. 5505.
<https://doi.org/10.1039/D1TA10773A>
46. Le V.T., Vasseghian Y., Doan V.D. et al. // Chemosphere. 2022. V. 291. P. 133025.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133025>
47. Phuong Doan T.H., Hong W.G., Noh J.-S. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 13. P. 7492.
<https://doi.org/10.1039/D0RA10879K>
48. Chen W.Y., Sullivan C.D., Lai S.-N. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 33. P. 29195.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03272>
49. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
50. Majhi S.M., Ali A., Greish Y.E. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 3114.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-30002-6>
51. Zhang D., Yu S., Wang X. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. P. 127160.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127160>
52. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al. // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725.
<https://doi.org/10.3390/mi14040725>
53. Wang C., Li R., Feng L. et al. // Chemosensors. 2022. V. 10. № 3. P. 109.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors10030109>
54. Wang J., Yang Y., Xia Y. // Sens. Actuators, B: Chem. 2022. V. 353. P. 131087.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131087>
55. Gasso S., Mahajan A. // ACS Sensors. 2022. V. 7. № 8. P. 2454.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01213>
56. Симоненко Е.П., Мокрушин А.С., Нагорнов И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2024. V. 69. № 4. В печати.
57. Wang Z., Wang F., Hermawan A. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 73. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.040>
58. Yao Y., Han Y., Zhou M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. № 15. P. 8283.
<https://doi.org/10.1039/D1TA11018G>
59. Wu X., Gong Y., Yang B. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 581. P. 152364.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152364>
60. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
61. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al. // Thin Solid Films. 2019. V. 670.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
62. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
63. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T. L. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2021. V. 271. P. 115233.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115233>
64. Schreyer M., Guo L., Thirunahari S. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2014. V. 47. № 2. P. 659.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714003379>
65. Davey W.P. // Phys. Rev. 1925. V. 25. № 6. P. 753.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.25.753>
66. Seki H., Ishizawa N., Mizutani N. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1984. V. 92. № 1064. P. 219.
https://doi.org/10.2109/jcersj1950.92.1064_219
67. The crystal structures of three new vanadium oxide minerals. 1957.
<https://doi.org/10.3133/tei684>

CHEMOSENSOR PROPERTIES of $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ NANOCOMPOSITE

**E. P. Simonenko^{a,*}, A. S. Mokrushin^a, I. A. Nagornov^a, Yu. M. Gorban^{a,b}, T. L. Simonenko^a,
N. P. Simonenko^a, and N. T. Kuznetsov^a**

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

^bD.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology. D.I. Mendeleev Russian Chemical and Technological University, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

The method of modification of accordion-like complex composition $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ MXene with tin(IV) and vanadium oxides by hydrothermal synthesis of SnO_2 in water-alcoholic medium in the presence of dispersed particles of two-dimensional vanadium-titanium carbide was developed. The $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--}10\text{mol.}\%\text{SnO}_2$ composition coating was carried out by microplotter printing on a specialized substrate followed by heat treatment in air at 300°C for 1h. For the formed layer $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ nanocomposite chemosensor properties were comprehensively studied for a number of analyte gases: 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , benzene, acetone, ethanol, 1000 ppm H_2 , methane and 10% oxygen. Its high sensitivity and selectivity at operating temperatures of 150 and 200°C to nitrogen dioxide were shown: the responses to 100 ppm NO_2 were 281 and 873%, respectively.

Keywords: MXene, composite, chemoresistive gas sensor, microplotter printing, Ti_2CT_x , SnO_2

ПОЛИОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

© 2024 г. Н. П. Симоненко^{а,*}, Т. Л. Симоненко^а, Ф. Ю. Горобцов^а,
П. В. Арсенов^б, И. А. Волков^б, Е. П. Симоненко^а

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

^бМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: n_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 13.05.2024 г.

Изучен процесс синтеза тонких серебряных нанопроволок полиольным методом и показана их пригодность для формирования прозрачных электродов. Определено влияние ступенчатого нагрева реакционной системы на положение и форму полосы поглощения, связанной с проявлением поверхностного плазмонного резонанса образующихся серебряных наноструктур. Методом рентгенофазового анализа установлено, что материал не содержит кристаллических примесей и имеет гранецентрированную кубической решетку. По данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии, основная фракция представляет собой протяженные наноструктуры длиной 10–15 мкм (но встречаются и структуры длиной до 20 мкм) характерной для серебряных нанопроволок дугообразной формы. Показано, что полученные Ag-нанопроволоки очень тонкие, их диаметр составляет ~35–45 нм. В составе материала также присутствует некоторое количество микростержней длиной 1–3 мкм, диаметр которых растет от 70 до 150 нм при уменьшении длины. В меньшем количестве встречается и примесь из нульмерных частиц, представляющих собой полиэдры различной сложности. Методом атомно-силовой микроскопии изучена поверхность пленки на основе полученных серебряных нанопроволок, а также выполнена оценка диаметра отдельной серебряной нанопроволоки. Изучены оптические свойства и поверхностное сопротивление пленок на основе полученных серебряных нанопроволок. Установлено, что увеличение пропускания при 550 нм от 73.9 до 90.3% сопровождается ростом величины сопротивления от 25 до 146 Ом/кв.

Ключевые слова: полиольный синтез, серебряные нанопроволоки, одномерные наноструктуры, поверхностный плазмонный резонанс, тонкие пленки, прозрачные электроды

DOI: 10.31857/S0044457X24090023, EDN: JTCUOC

ВВЕДЕНИЕ

Динамичное развитие современных устройств микроэлектроники [1, 2], фотовольтаики [3, 4], альтернативной энергетики [5, 6], оптики [7, 8], биосенсорики [9, 10] и медицины [11, 12] требует усовершенствования технологий создания прозрачных электродов, способных демонстрировать высокие показатели пропускания в УФ- и видимой области спектра, низкое поверхностное сопротивление и низкую шероховатость, термостойкость, а также механическую гибкость, что немаловажно при разработке гибких и носимых устройств. Наиболее широко используемые на сегодняшний день прозрачные электроды на основе системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ (ITO) об-

ладают низким поверхностным сопротивлением (~10 Ом/кв) и высоким пропусканием (>80%) в видимом диапазоне [13]. Тем не менее высокая стоимость индия, а также ограниченная устойчивость ITO-пленок к циклам сгибания/разгибания, которая выражается в растрескивании и снижении электропроводности электродов, снижают перспективы их дальнейшего эффективного использования при создании коммерчески доступных гибких электронных устройств [14]. В качестве достойной альтернативы электродам на базе ITO все чаще рассматривают серебряные нанопроволоки (Ag-НП), представляющие собой протяженные наноструктуры с высоким аспектным отношением (до несколь-

ких тысяч [15]) и характеризующиеся низким сопротивлением (в том числе ~ 2.5 Ом/кв [14]), высоким оптическим пропусканием (до 91% [16]) и механической гибкостью (~ 1000 циклов сгибания/разгибания [17]). В различных исследовательских работах, посвященных тематике формирования прозрачных электропроводящих покрытий на основе серебряных нанопроволок, сообщается, что факторами, оказывающими определяющее влияние на оптические и электрофизические свойства итоговых электродов, являются микроструктура Ag-НП (аспектное отношение, однородность, шероховатость), их химическая чистота и устойчивость, а также равномерность распределения нанопроволок по поверхности подложки в процессе нанесения пленок [18–22]. Одним из наиболее востребованных и перспективных методов синтеза серебряных наноструктур с различной морфологией, в том числе в виде одномерных нанообъектов, является полиольный метод [23]. К преимуществам данного подхода можно отнести возможность управления морфологией и кинетикой процесса формирования нанопроволок, достижение высокого практического выхода целевого продукта за относительно непродолжительное время синтеза (как правило, менее 1 ч), а также доказанная эффективность с точки зрения масштабирования и интеграции в промышленное производство [17, 24]. Ранее было продемонстрировано [25–27], что температура является одним из ключевых параметров полиольного синтеза, влияющих на микроструктурные особенности его целевых продуктов. Такая закономерность обусловлена возрастанием восстановительной способности используемых в данном случае многоатомных спиртов с ростом температуры обработки реакционной системы. В работе [28] показано, что при использовании в качестве растворителя этиленгликоля процесс его конверсии до гликольальдегида, который является активным восстановителем, протекает при повышенных температурах ($> 150^\circ\text{C}$). Так, в диапазоне температур $130\text{--}150^\circ\text{C}$ зачастую фиксируется образование серебряных наностержней, а температура 170°C в ряде случаев считается оптимальной для формирования нанопроволок с высоким аспектным отношением и значительным практическим выходом. Дальнейшее повышение температуры (до 190 и 200°C), как правило, негативно сказывается на формировании вытянутых Ag-наноструктур, приводя к снижению аспектного отношения и появлению зна-

чительного количества нульмерных частиц. При более низкой температуре (110°C) наблюдается формирование частиц серебра, имеющих близкую к сферической форму. Авторы работы [29] наблюдали схожую зависимость и выдвинули предположение, что относительно низкая температура обработки не обеспечивает систему достаточной энергией для активации специфических граней, требуемых для анизотропного роста нанопроволок. Несмотря на активное изучение влияния температурного фактора на кинетику и механизм полиольного синтеза Ag-НП, величины оптимальных температурных интервалов для формирования серебряных нанопроволок с высоким аспектным отношением у разных авторских коллективов существенно различаются [28, 30–33], что свидетельствует об актуальности проведения дополнительных исследований.

Таким образом, цель настоящей работы — исследование процесса полиольного синтеза серебряных нанопроволок в ходе ступенчатого нагрева реакционной системы, а также оценка их пригодности для формирования электродов с высоким уровнем оптической прозрачности в видимом диапазоне и низким поверхностным сопротивлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез серебряных нанопроволок проводили полиольным методом при ступенчатом нагреве реакционной системы. На первом этапе готовили следующие растворы: 0.090 г поливинилпирролидона в 11 мл этиленгликоля, 0.045 г нитрата серебра в 1.5 мл этиленгликоля, раствор хлорида железа в этиленгликоле с концентрацией катионов железа 3×10^{-3} моль/л. Далее раствор поливинилпирролидона при перемешивании (интенсивность перемешивания составляла 80 RPM) нагревали на масляной бане до 150°C и добавляли к нему 0.625 мл раствора хлорида железа в качестве источника хлорид-анионов. Затем добавлением к реакционной системе раствора нитрата серебра инициировали процесс формирования первичных наночастиц серебра, в результате раствор приобретал желтый оттенок. Далее продолжали термообработку системы в течение 30 мин. После этого температуру реакционной системы повышали до 160°C и выдерживали в течение 30 мин. На следующем этапе аналогичным образом нагревали систему до 170°C и также проводили термообработку в течение 30 мин.

В процессе проведения полиольного синтеза каждые 30 мин из реакционной системы отбирали пробы объемом 0.5 мл и с помощью центрифугирования отделяли твердую фазу от маточного раствора. После удаления маточного раствора осадок диспергировали в этиловом спирте для очистки его от поливинилпирролидона с последующим отделением серебряных наноструктур. Для гомогенизации осадка в этиловом спирте систему подвергали обработке с помощью вортекса. Процедуру очистки металлических частиц повторяли трижды.

Для оценки оптических характеристик формируемых серебряных наноструктур использовали УФ-Вид-спектрофотометр СФ-56 (ОКБ "Спектр"), регистрируя спектры поглощения разбавленных в 50 раз дистиллированной водой проб, отбираемых через каждые 30 мин термообработки реакционной системы. Спектры записывали в интервале длин волн 300–700 нм с разрешением 1 нм с использованием кварцевой кюветы толщиной 10 мм.

Пленки на основе полученных серебряных нанопроволок наносили на поверхность стеклянных подложек размером $25 \times 10 \times 1$ мм капельным методом с использованием соответствующей дисперсной системы в среде этилового спирта (массовая доля Ag-НП составляла $\sim 0.2\%$), варьируя объем пробы в интервале 7–20 мкл. Сушку сформированных пленок осуществляли при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) в течение 10 мин. Поверхностное сопротивление пленок на основе Ag-НП измеряли с помощью лабораторного мультиметра и специализированной ячейки.

Кристаллическую структуру пленки на основе полученных серебряных нанопроволок исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 2θ 20° – 80° на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$) с разрешением 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с .

Особенности микроструктуры полученных нанопроволок были изучены с помощью растровой (РЭМ; двулучевой сканирующий электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber, ускоряющее напряжение 2 кВ) и просвечивающей (ПЭМ; Jeol Jem-1011 с цифровой фотокамерой Orius Sc1000w) электронной микроскопии.

Атомно-силовую микроскопию (АСМ) полученных серебряных наноструктур, нанесенных на алюминиевую подложку капельным методом, проводили на микроскопе Solver-Pro (NT-MDT, Зеленоград, Россия). Все измерения выполняли на воздухе в полуконтактном режиме с использованием зонда серии ETALON HA_HR с радиусом скругления острия $< 35 \text{ нм}$ и резонансной частотой 210 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что серебряные наноструктуры характеризуются поверхностным плазмонным резонансом (ППР), изучение взаимосвязи их микроструктурных и оптических свойств является важной задачей материаловедения. Поэтому для контроля процесса образования соответствующих наночастиц и их микроструктурной эволюции зачастую удобно использовать УФ-Вид-спектрофотометрию. Как видно из спектров поглощения отобранных в ходе полиольного синтеза проб (рис. 1а), ступенчатый нагрев реакционной системы, сопровождающийся выдержкой в течение 30 мин при соответствующей температуре, приводит к заметным изменениям положения и формы полосы поглощения, связанной с проявлением ППР. Так, для образца, полученного в результате термообработки при 150°C в течение 30 мин, наблюдается полоса поглощения с максимумом при 410 нм, связанная с поверхностным плазмонным резонансом первичных серебряных наночастиц [34]. Дальнейший нагрев системы и ее термообработка в течение 30 мин при 160°C приводят к существенным изменениям формы полосы поглощения, а также к увеличению ее интенсивности. В частности, максимум полосы поглощения смещается в более коротковолновую область спектра (до 377 нм) и появляется плечо около 354 нм, которые характерны для достаточно тонких Ag-НП и могут быть отнесены к поперечным модам ППР нанопроволок с пентагональным поперечным сечением. Таким образом, можно предположить, что на данном этапе начинается активное формирование серебряных нанопроволок. Тем не менее в спектре при длине волны $> 400 \text{ нм}$ также наблюдается сигнал, свидетельствующий о сохранении существенного количества первичных серебряных наночастиц, что говорит о незавершенности процесса формирования серебряных нанопроволок. Повышение температуры до 170°C и дополнительная термо-

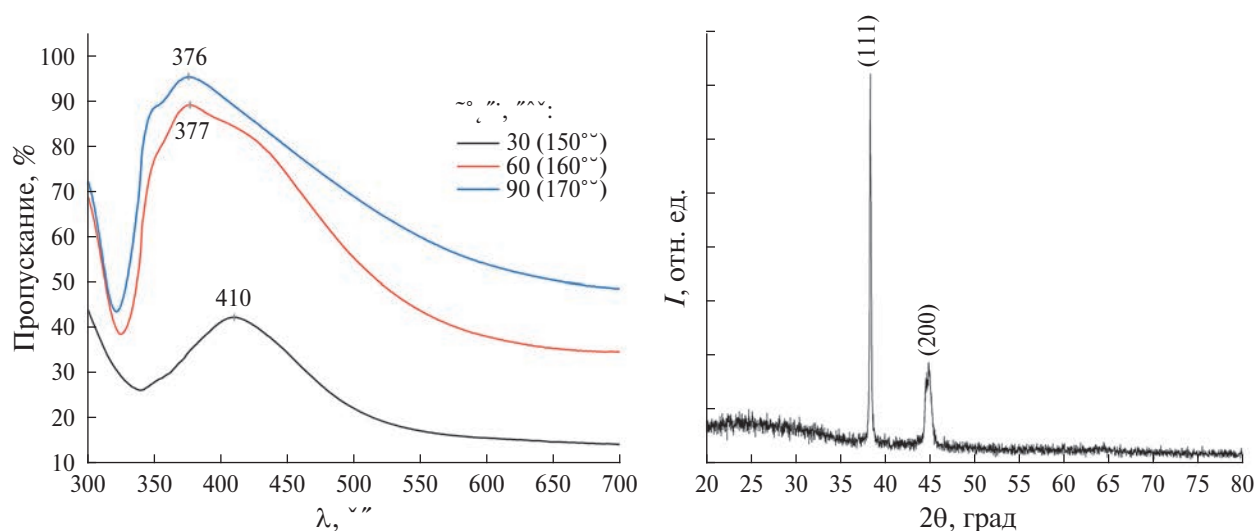


Рис. 1. УФ-Вид-спектры поглощения реакционной системы после ее ступенчатой термообработки в течение 30 мин при различных температурах (а) и рентгенограмма пленки на основе сформированных серебряных нанопроволок (б)

обработка приводят к минимизации вклада от первичных наночастиц серебра, некоторому увеличению интенсивности основной полосы поглощения и еще более существенному увеличению интенсивности плеча около 354 нм. Форма полосы поглощения итоговой реакционной системы позволяет предположить, что основной процесс формирования Ag-НП был завершен, а дополнительное смещение максимума в коротковолновую область спектра (до 376 нм) говорит о том, что в ходе полиольного синтеза образовались достаточно тонкие нанопроволоки диаметром < 50 нм [35].

Кристаллическая структура пленки на основе синтезированных Ag-НП, нанесенной на поверхность стеклянной подложки (объем пробы 20 мкм), была изучена с помощью РФА (рис. 1б). В результате для сформированной пленки зафиксировано два рефлекса, относящихся к кристаллографическим плоскостям (111) и (200) гранецентрированной кубической решетки серебра (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, JCPDS #99-0094). Следует отметить, что в литературе для подобных материалов наиболее распространен более широкий набор рефлексов. В связи с этим полученные нами серебряные нанопроволоки, по-видимому, характеризуются некоторой спецификой кристаллической структуры, когда рост кристаллов вдоль плоскостей (220), (311) и (222) ограничен. Данные результаты косвенно свидетельствуют о текстурировании материала и формировании анизотропных наноструктур. Об этом же говорит и увеличенное значение отношения интенсив-

ностей сигналов (111) и (200), составившее 4.7 (по сравнению с теоретическим значением 2.5). Тем не менее результаты РФА не являются достаточным подтверждением формирования частиц с определенной микроструктурой, поэтому необходимо привлечение дополнительных методов. Зачастую серебряные нанопроволоки в процессе синтеза, хранения и использования подвергаются частичному окислению, что может приводить к ухудшению их электропроводности. В нашем случае, как видно из рентгенограммы, примесь оксида серебра не зафиксирована, а имеются сигналы только от металлических наноструктур.

Микроструктура полученных полиольным методом серебряных нанопроволок была изучена методом РЭМ. Так, микрофотографии (рис. 2а) свидетельствуют о формировании материала с целевой морфологией. Основная фракция представляет собой протяженные наноструктуры длиной 10–15 мкм характерной для Ag-НП дугообразной формы, что хорошо согласуется с результатами РФА. Помимо серебряных нанопроволок наблюдаются наностержни длиной 1–3 мкм, обладающие увеличенным по сравнению с нанопроволоками диаметром (~ 80 нм), а также небольшое количество нульмерных частиц. Согласно полученным результатам (рис. 2б), в ряде случаев серебряные нанопроволоки соединяются боковыми гранями, что в процессе термообработки реакционной системы, вероятно, может приводить к их рекристаллизации и образованию одномерных струк-

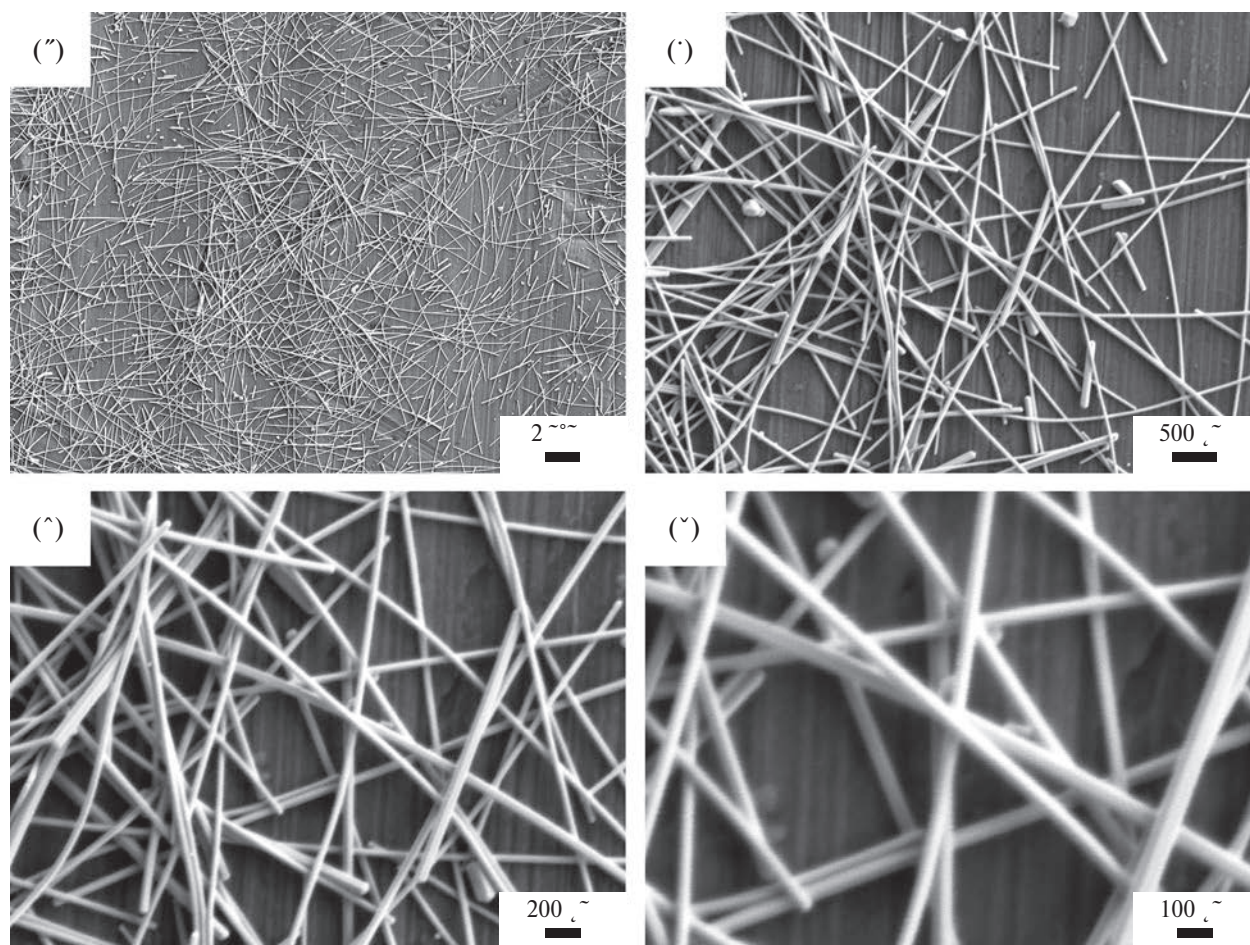


Рис. 2. Микроструктура полученных серебряных нанопроволок (по данным РЭМ)

тур большего диаметра. Подобное объединение Ag-НП может сопровождаться появлением дефектов в кристаллической структуре и, следовательно, возникновением микронапряжений, в результате чего происходит разрушение крупной нанопроволоки. Поэтому, по-видимому, и формируются примеси, представляющие собой микростержни и нульмерные частицы размером 100–200 нм. При большем увеличении видно, что полученные серебряные нанопроволоки являются очень тонкими (диаметр составляет $\sim 35\text{--}45$ нм), что хорошо согласуется с результатами УФ-Вид-спектрофотометрии (положение максимума основной полосы поглощения при 376 нм свидетельствует о формировании тонких нанопроволок). Следует отметить, что в литературе зачастую сообщается о необходимости усложнения состава реакционной системы для образования серебряных нанопроволок диаметром < 50 нм, которые являются предпочтительными для получения токопроводящих пленок, характеризующихся высокой

электропроводностью и низким поглощением в видимом диапазоне электромагнитного спектра. В нашем случае образование тонких Ag-НП можно объяснить особенностями режима термообработки. Анализ поверхности сформированных одномерных наноструктур свидетельствует о том, что они обладают ограниченными боковыми поверхностями, это наиболее заметно для наностержней, имеющих большее значение диаметра. Таким образом, особенности микроструктуры материала дополнительно свидетельствуют и о хорошо сформированной кристаллической структуре.

Для более подробного анализа микроструктуры полученного материала использовали ПЭМ (рис. 3), ее результаты хорошо согласуются с данными РЭМ, в частности, образовавшиеся серебряные нанопроволоки в среднем имеют длину $\sim 10\text{--}15$ мкм, но встречаются и более длинные структуры (длиной до 20 мкм). Также в составе материала наблюдается некоторое количество микростержней длиной

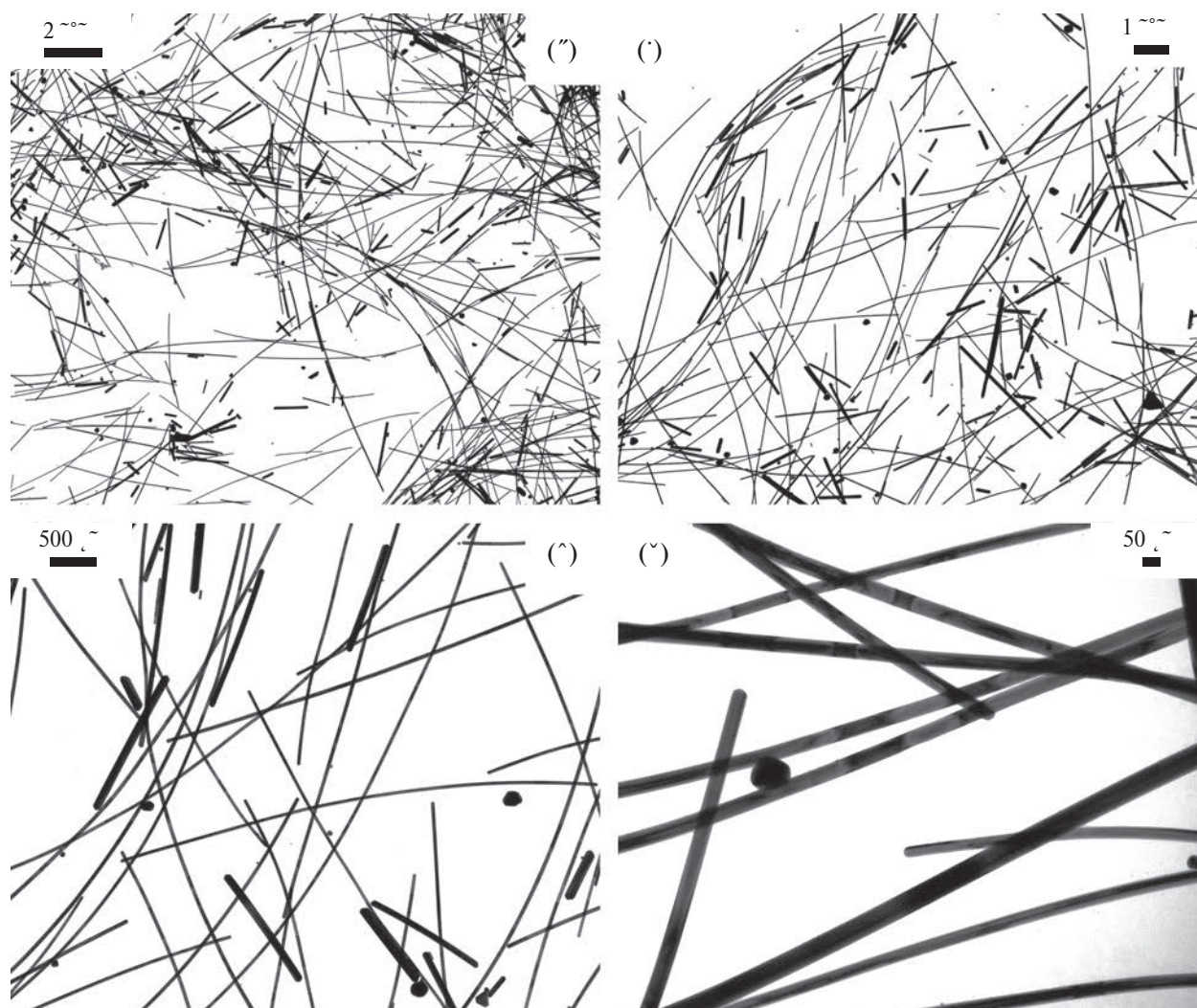


Рис. 3. Микроструктура полученных серебряных нанопроволок (по данным ПЭМ)

1–3 мкм, диаметр которых увеличивается от 70 до 150 нм при уменьшении длины (рис. 3б, 3в). В меньшем количестве встречается примесь из нульмерных частиц, представляющих собой полиэдры различной сложности. Указанные примесные структуры (микростержни и нульмерные частицы) могут быть отделены от основной части серебряных нанопроволок путем фракционирования с целью достижения более высокой прозрачности соответствующих токопроводящих пленок. Результаты ПЭМ позволили более точно определить диаметр сформированных Ag-НП (рис. 3г). Видно, что основное количество одномерных наноструктур характеризуется диаметром 35–45 нм, это подтверждают данные РЭМ и УФ-Вид-спектрофотометрии. Кроме того, результаты ПЭМ наглядно свидетельствуют о том, что Ag-НП имеют ограненные боковые поверхности, как

это наблюдалось при изучении их микроструктуры методом РЭМ.

Поверхность пленки на основе полученных серебряных нанопроволок была изучена с использованием АСМ. Соответствующие топографические изображения (рис. 4а–4в) подтверждают характер микроструктуры материала, наблюдаемый с помощью электронной микроскопии. На изображении участка поверхности площадью 225 мкм² видно (рис. 4а), что пленка представляет собой сеть из 3–5 слоев взаимно пересекающихся одномерных наноструктур длиной ~10 мкм, а максимальный перепад высот на указанной площади составляет ~450 нм, что сопоставимо с величиной данного параметра для чистой подложки. Таким образом, исследуемая пленка является достаточно тонкой и однородной. Как и ранее, в составе материала помимо Ag-нанопроволок присутствует некоторое ко-

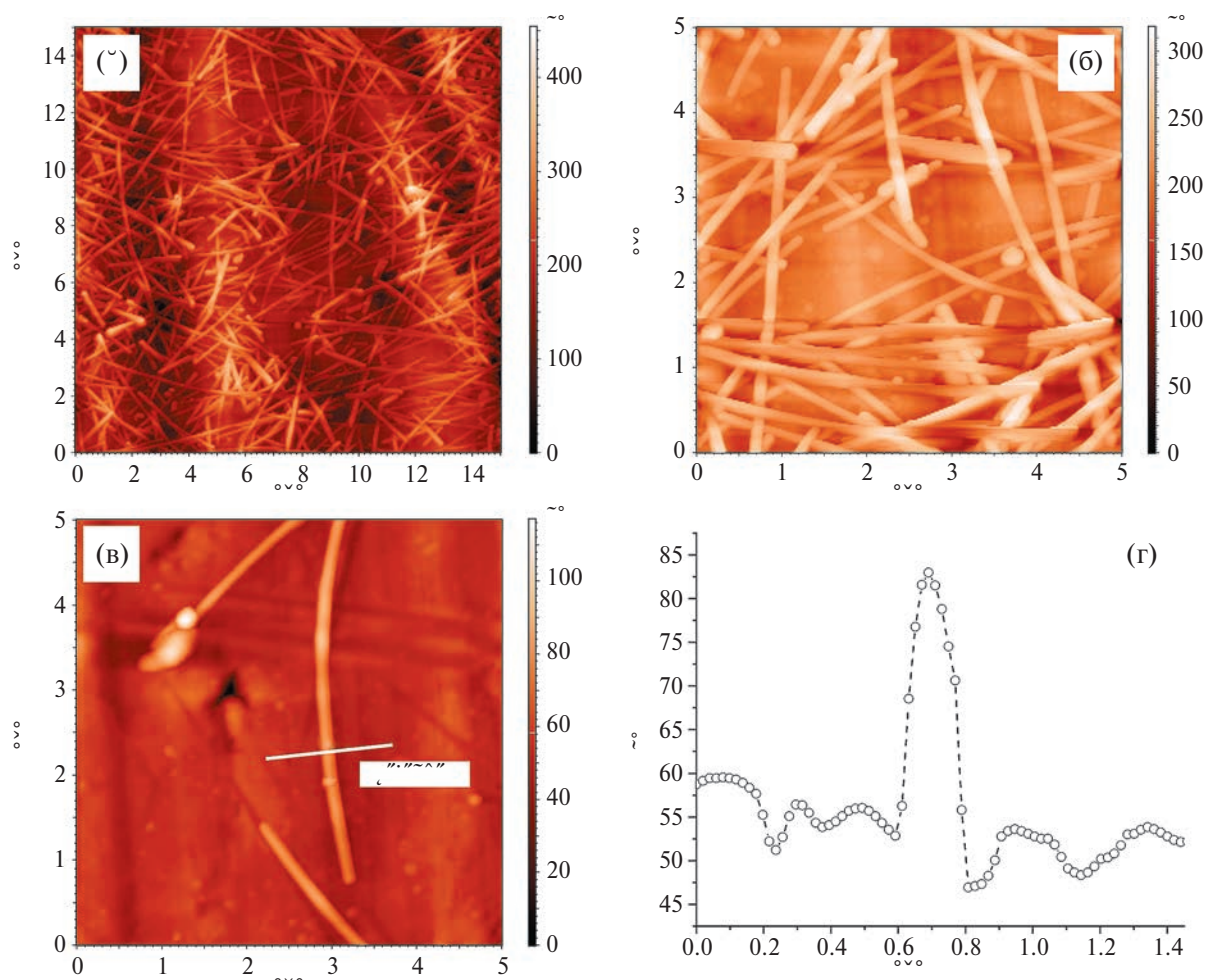


Рис. 4. Микроструктура полученных серебряных нанопроволок (по данным АСМ) (а–в) и профиль поперечного сечения (выделено белой линией на соответствующем топографическом изображении) для единичной нанопроволоки (г)

личество микростержней, а также нульмерных частиц. Благодаря возможностям метода, которые заключаются в трехмерном сканировании исследуемой поверхности, были изучены микроструктурные особенности отдельной нанопроволоки (рис. 4в) и построен профиль вдоль поперечного сечения (рис. 4г). Видно, что в данном случае наблюдается завышенное значение диаметра (~ 200 нм), обусловленное геометрическими характеристиками используемого зонда. Результаты измерений по оси z в данном случае являются более корректными, они позволили оценить диаметр отдельной серебряной нанопроволоки на уровне ~ 35 нм, что соответствует величине данного параметра, определенной методами РЭМ и ПЭМ. Из данных АСМ также следует, что за счет достаточно большой длины Ag-НП относительно небольшие дефекты рельефа подложки могут быть скомпенсированы и не окажут существенного негативного влияния

на электрофизические свойства формируемой пленки.

Оптические свойства пленок на основе полученных серебряных нанопроволок, нанесенных капельным методом на поверхность стеклянных подложек, были изучены с применением УФ-Вид-спектрофотометрии (рис. 5а). Для используемых стеклянных подложек при уменьшении длины волны излучения < 350 нм существенно растет поглощение, что характерно для подобных материалов. При этом пропускание при 550 нм для чистой подложки составляет 91.3%. Как видно из спектров, для всех пленок на основе Ag-НП наблюдается характерная полоса поглощения, относящаяся к плазмонному резонансу соответствующих одномерных наноструктур. При увеличении объема дисперсной системы, используемой для формирования пленки, уменьшается пропускание во всем исследуе-

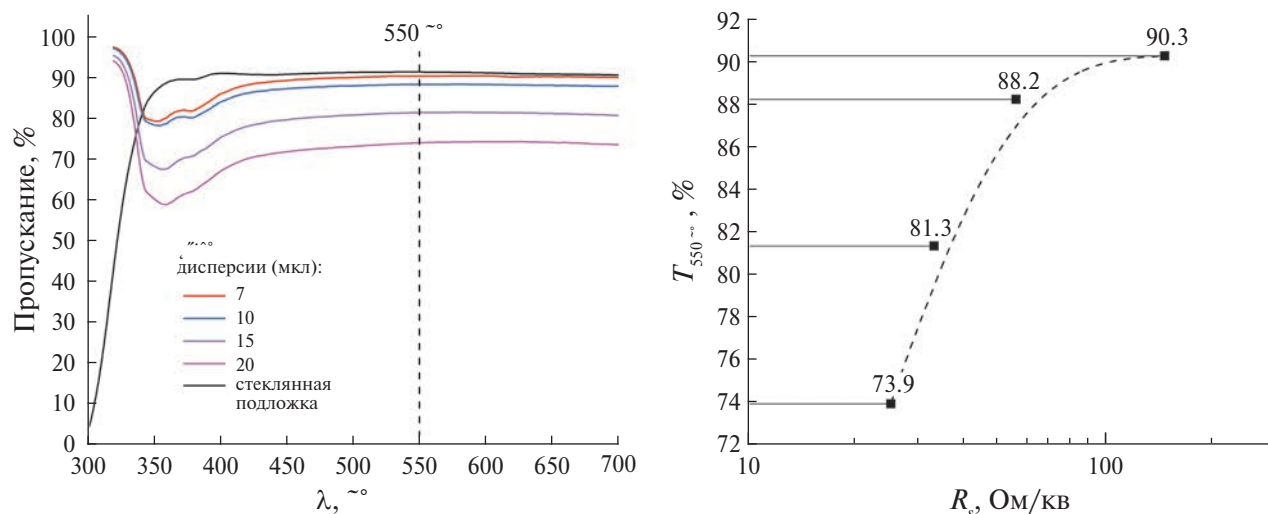


Рис. 5. УФ-Вид-спектры пропускания для стеклянной подложки и пленок на основе полученных серебряных нанопроволок (после вычитания сигнала от подложки) (а) и зависимость пропускания пленок при 550 нм от поверхностного сопротивления (б)

мом диапазоне длин волн. Следует отметить, что максимум основной полосы поглощения при увеличении используемого объема дисперсии заметно смещается в сторону больших длин волн — от 352 (для объема дисперсии 7 мкл) до 358 нм (20 мкл). Это же приводит к постепенному снижению пропускания и при 550 нм: 90.3 (7 мкл), 88.2 (10 мкл), 81.3 (15 мкл) и 73.9% (20 мкл). Для полученных таким образом пленок на основе серебряных нанопроволок выполнена оценка поверхностного сопротивления (R_s). Как видно из рис. 5б, увеличение пропускания при 550 нм ($T_{550 \text{ нм}}$) сопровождается ростом величины R_s по логарифмическому закону. Так, при $T_{550 \text{ нм}} = 73.9\%$ (объем дисперсной системы 20 мкл) значение поверхностного сопротивления составляет 25 Ом/кв. С ростом пропускания до 81.3% величина R_s также увеличивается, но остается на достаточно низком уровне (33 Ом/кв). Для пленки, характеризующейся пропусканием 88.2%, поверхностное сопротивление растет до 56 Ом/кв, а при $T_{550 \text{ нм}} = 90.3\%$ данный параметр составляет 146 Ом/кв. Указанные результаты по соотношению прозрачности и электропроводности пленок на основе полученных серебряных нанопроволок хорошо согласуются с литературой и свидетельствуют о соответствии указанных характеристик требованиям, предъявляемым к прозрачным токопроводящим пленкам [36].

Таким образом, в результате проведенного исследования был изучен процесс полиольного синтеза тонких серебряных нанопроволок при ступенчатом нагреве реакционной системы,

а также показана их пригодность для формирования прозрачных электродов с высокой прозрачностью в видимом диапазоне и низким поверхностным сопротивлением. Для повышения прозрачности образующихся пленок используемые серебряные нанопроволоки могут быть дополнительно очищены от присутствующих в некотором количестве микростержней и нульмерных частиц путем фракционирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования изучен процесс синтеза тонких серебряных нанопроволок полиольным методом, а также показана их пригодность при формировании прозрачных электродов. Показано, что ступенчатый нагрев реакционной системы (150 → 160 → 170°C) приводит к заметным изменениям положения и формы полосы поглощения, связанной с проявлением поверхностного плазмонного резонанса образующихся серебряных наноструктур. С помощью РФА для полученных серебряных нанопроволок зафиксировано только два рефлекса, относящихся к кристаллографическим плоскостям (111) и (200) гранецентрированной кубической решетки серебра. При этом в составе материала не обнаружено каких-либо кристаллических примесей, в том числе оксида серебра. По данным РЭМ, основная фракция представляет собой протяженные наноструктуры длиной 10–15 мкм характерной для Ag-НП дугообразной формы. В ряде случаев серебряные нанопроволоки соединяются боковыми граня-

ми, что в процессе термообработки реакционной системы, вероятно, может приводить к их рекристаллизации и образованию одномерных структур большего диаметра. Установлено, что полученные Ag-НП являются очень тонкими (диаметр ~35–45 нм), что хорошо согласуется с результатами УФ-Вид-спектрофотометрии. Результаты ПЭМ также свидетельствуют о том, что образовавшиеся серебряные нанопроволоки в среднем имеют длину ~10–15 мкм, но встречаются и более длинные структуры (длиной до 20 мкм). Также в составе материала присутствует некоторое количество микростержней длиной 1–3 мкм, диаметр которых увеличивается от 70 до 150 нм при уменьшении длины. В меньшем количестве встречается примесь из нульмерных частиц, представляющих собой полиэдры различной сложности. С помощью АСМ изучена поверхность пленки на основе полученных серебряных нанопроволок и проведена оценка диаметра отдельной серебряной нанопроволоки, который составил ~35 нм. Из результатов АСМ также следует, что за счет достаточно большой длины Ag-НП относительно небольшие дефекты рельефа подложки могут быть скомпенсированы и не окажут существенного негативного влияния на электрофизические свойства формируемой пленки. В рамках исследования изучены оптические свойства и поверхностное сопротивление пленок на основе полученных серебряных нанопроволок. Показано, что увеличение пропускания при 550 нм от 73.9 до 90.3% сопровождается ростом величины R_s от 25 до 146 Ом/кв. Полученные результаты по соотношению прозрачности и электропроводности пленок хорошо согласуются с литературой и свидетельствуют о соответствии указанных характеристик требованиям, предъявляемым к прозрачным токопроводящим пленкам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-10081), <https://rscf.ru/project/23-79-10081/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shukla D., Liu Y., Zhu Y. // *Nanoscale*. 2023. V. 15. № 6. P. 2767. <https://doi.org/10.1039/D2NR05840E>
2. Zhang L., Song T., Shi L. et al. // *J. Nanostructure Chem.* 2021. V. 11. № 3. P. 323. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00436-3>
3. Yang J., Yu F., Chen A. et al. // *Adv. Powder Mater.* 2022. V. 1. № 4. P. 100045. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2022.100045>
4. Shen J.-J. // *Synth. Met.* 2021. V. 271. P. 116582. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116582>
5. Zhao W., Jiang M., Wang W. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 11. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009136>
6. Kiruthika S., Sneha N., Gupta R. // *J. Mater. Chem. A*. 2023. V. 11. № 10. P. 4907. <https://doi.org/10.1039/D2TA07836H>
7. Huang L., Chen X., Wu X. et al. // *Flex. Print. Electron.* 2023. V. 8. № 2. P. 025021. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/acdb84>
8. Lee J., Lee Y., Ahn J. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. № 48. P. 12800. <https://doi.org/10.1039/C7TC04840H>
9. Wang Y., Kong J., Xue R. et al. // *Nano Res.* 2023. V. 16. № 1. P. 1558. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4757-9>
10. Oh D.E., Lee C.-S., Kim T.W. et al. // *Biosensors*. 2023. V. 13. № 7. P. 704. <https://doi.org/10.3390/bios13070704>
11. Jang J., Kim J., Shin H. et al. // *Sci. Adv.* 2021. V. 7. № 14. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abf7194>
12. Nguyen V.H., Papanastasiou D.T., Resende J. et al. // *Small*. 2022. V. 18. № 19. <https://doi.org/10.1002/sml.202106006>
13. Elsokary A., Soliman M., Abulfotuh F. et al. // *Sci. Rep.* 2024. V. 14. № 1. P. 3045. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-53286-8>
14. Kumar D., Stoichkov V., Brousseau E. et al. // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 12. P. 5760. <https://doi.org/10.1039/C8NR07974A>
15. Fan Z., Wang J., He L. et al. // *Langmuir*. 2023. V. 39. № 30. P. 10651. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01264>
16. Preston C., Fang Z., Murray J. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. № 7. P. 1248. <https://doi.org/10.1039/C3TC31726A>
17. Zhu Y., Deng Y., Yi P. et al. // *Adv. Mater. Technol.* 2019. V. 4. № 10. <https://doi.org/10.1002/admt.201900413>
18. Liao Q., Hou W., Zhang J. et al. // *Coatings*. 2022. V. 12. № 11. P. 1756. <https://doi.org/10.3390/coatings12111756>
19. Shi L. // *Micro Nano Lett.* 2023. V. 18. № 1. <https://doi.org/10.1049/mna2.12151>
20. Hemmati S., Harris M.T., Barkey D.P. // *J. Nanomater.* 2020. V. 2020. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2020/9341983>

21. Duan X., Ding Y., Liu R. // *Mater. Today Energy*. 2023. V. 37. P. 101409.
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101409>
22. Wang Y.H., Yang X., Du D.X. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2019. V. 30. № 14. P. 13238.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01687-1>
23. Fahad S., Yu H., Wang L. et al. // *J. Mater. Sci*. 2019. V. 54. № 2. P. 997.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2994-9>
24. Fiévet F., Ammar-Merah S., Brayner R. et al. // *Chem. Soc. Rev*. 2018. V. 47. № 14. P. 5187.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00777A>
25. Zhang P., Wyman I., Hu J. et al. // *Mater. Sci. Eng., B*. 2017. V. 223. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.05.002>
26. Araki T., Jiu J., Nogi M. et al. // *Nano Res*. 2014. V. 7. № 2. P. 236.
<https://doi.org/10.1007/s12274-013-0391-x>
27. Bergin S.M., Chen Y.-H., Rathmell A.R. et al. // *Nanoscale*. 2012. V. 4. № 6. P. 1996.
<https://doi.org/10.1039/c2nr30126a>
28. Coskun S., Aksoy B., Unalan H.E. // *Cryst. Growth Des*. 2011. V. 11. № 11. P. 4963.
<https://doi.org/10.1021/cg200874g>
29. Sun Y., Gates B., Mayers B. et al. // *Nano Lett*. 2002. V. 2. № 2. P. 165.
<https://doi.org/10.1021/nl010093y>
30. Basarir F., De S., Daghigh Shirazi H. et al. // *Nanoscale Adv*. 2022. V. 4. № 20. P. 4410.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00560C>
31. Kaili Z., Yongguo D., Shimin C. // *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2016. V. 16. № 1. P. 480.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12158>
32. Lai X., Feng X., Zhang M. et al. // *J. Nanoparticle Res*. 2014. V. 16. № 3. P. 2272.
<https://doi.org/10.1007/s11051-014-2272-y>
33. Jiu J., Araki T., Wang J. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 18. P. 6326.
<https://doi.org/10.1039/C4TA00502C>
34. Mao H., Feng J., Ma X. et al. // *J. Nanoparticle Res*. 2012. V. 14. № 6. P. 887.
<https://doi.org/10.1007/s11051-012-0887-4>
35. Lee E.-J., Chang M.-H., Kim Y.-S. et al. // *APL Mater*. 2013. V. 1. № 4. P. 042118.
<https://doi.org/10.1063/1.4826154>
36. Ha H., Amicucci C., Matteini P. et al. // *Colloid Interface Sci. Commun*. 2022. V. 50. P. 100663.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100663>

POLYOL SYNTHESIS OF SILVER NANOWIRES AND THEIR APPLICATION FOR TRANSPARENT ELECTRODES FABRICATION

N. P. Simonenko^{a,*}, T. L. Simonenko^a, Ph. Yu. Gorobtsov^a,
P. V. Arsenov^b, I. A. Volkov^b, E. P. Simonenko^a

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

^bMoscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Moscow Region, 141701 Russia

*e-mail: n_simonenko@mail.ru

Polyol synthesis of thin silver nanowires has been studied and their suitability for the formation of transparent electrodes has been shown. The influence of stepwise heating of the reaction system on the position and shape of the absorption band associated with the surface plasmon resonance of the formed silver nanostructures has been determined. Using X-ray diffraction analysis it was found that the material does not contain crystalline impurities and has a face-centered cubic lattice. According to the scanning and transmission electron microscopy data, the main fraction is represented by elongated nanostructures with 10–15 μm length (however, there are also structures with length up to 20 μm) characteristic for silver nanowires of arc-shaped type. It is shown that the Ag nanowires obtained are quite thin (diameter is about 35–45 nm). Also in the composition of the material some amount of microrods of 1–3 μm length is observed, the diameter of which grows from 70 to 150 nm with decreasing length. In smaller quantities there is also an admixture of zero-dimensional particles, which are polyhedrons of various complexity. Atomic force microscopy has been used to study the surface of the film based on the obtained silver nanowires and the diameter of individual nanowire has been estimated. The optical properties and surface resistivity of the films based on the obtained silver nanowires were examined. It was found that the increase in transmittance at 550 nm from 73.9 to 90.3% is accompanied by an increase in the resistance value from 25 to 146 Ω/sq .

Keywords: polyol synthesis, silver nanowires, AgNWs, one-dimensional nanostructures, disperse systems, surface plasmon resonance, thin films, transparent electrodes

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ИК-СПЕКТРАХ ВЫСОКООБОГАЩЕННОГО АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ $^A\text{SiO}_2$ (A – 28, 29, 30)

© 2024 г. К. Ф. Шумовская^{a,*}, М. Е. Комшина^{a,b}, М. В. Суханов^a, С. Д. Плехович^b,
А. Д. Плехович^a, П. А. Отопкова^a, О. Ю. Трошин^{a,b}, А. Д. Буланов^{a,b}

^aИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603951 Россия

^bНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: ignatova@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Получены образцы аморфного диоксида кремния из природного кремния изотопного состава, высокообогащенного кремния-28, кремния-29 и кремния-30 со степенью обогащения от 99.29 ± 0.01 до 99.9980 ± 0.0010 ат. % и смеси кремния-28 и кремния-30. Образцы исследованы методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах образцов наблюдается сдвиг известных полос поглощения валентных и деформационных колебаний для изотопов кремния-29, кремния-30 на величину $0.1\text{--}30.1\text{ см}^{-1}$ в низко-частотную область по сравнению с кремнием-28. В диоксиде кремния смеси изотопов кремния-28 и кремния-30 и природного изотопного состава наблюдается отклонение от линейной зависимости частоты колебаний моноизотопных образцов. Методом DFT рассчитаны положения максимумов полос поглощения в модели ИК-спектра диоксида кремния. Полученные результаты с высокой точностью коррелируют с экспериментальными данными. Определены значения приведенной массы и силовой постоянной колеблющихся групп атомов в составе диоксида кремния, установлено влияние этих факторов на изотопическое смещение в ИК-спектре диоксида кремния в зависимости от типа колебания.

Ключевые слова: изотопы, синтез, кварц, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24090038, **EDN:** JTBCNQ

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе диоксида кремния находят широкое применение при производстве стекол, керамик и конструкционных материалов, носителей катализаторов, в системах связи, микроэлектронике, оптике, машиностроении, фармакологии. В настоящее время наблюдается рост интереса к изучению изотопных разновидностей простых и сложных веществ, что делает актуальной задачу получения и изучения свойств стеклообразного и кристаллического диоксида кремния с высокой изотопной чистотой кремния и кислорода [1–8].

Фундаментальная и прикладная значимость работы в области изотопно-обогащенных соединений кремния состоит в получении моноизотопных химических веществ и смесей различного изотопного состава и установлении их свойств. Работа будет способствовать поиску

потенциальных областей применения и созданию перспективных функциональных материалов и устройств на основе соединений кремния с изотопно-измененным составом, а также достижению нового уровня понимания закономерностей, определяющих влияние изотопного состава веществ на физико-химические свойства. Авторами [9] получены преформа и кварцевый световод с сердцевинной изотопно-обогащенного $^{28}\text{SiO}_2$ и определен уровень оптических и радиационно-наведенных потерь. При сопоставлении свойств световодов на основе диоксида кремния-28 и диоксида кремния естественного изотопного состава значимых изменений не обнаружено. Особое внимание уделяется оптическим свойствам изотопно-обогащенного кварцевого стекла. Согласно расчетным данным [3, 4], отличие значений показателя преломления стеклообразных $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$ и $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$ составляет 1.5×10^{-3} . В работах [10–13] теоретически и практически

показана связь оптических свойств изотопно-обогащенных веществ с изменением массового числа изотопа. Например, показатель преломления уменьшается вследствие уменьшения нулевой энергии атомных колебаний.

В работах [14, 15] охарактеризованы ИК-спектры кристаллического $^{30}\text{SiO}_2$ (с обогащением по кремнию-30 96.5%) и $^{\text{nat}}\text{SiO}_2$, в которых на длине волны 780 см^{-1} наблюдается смещение полос поглощения в коротковолновую область относительно кварца с изотопным обогащением по ^{28}Si (обогащение по кремнию 99.8%) на 19 и 1 см^{-1} соответственно. Максимум при $\nu_{\text{ас}} = 1160\text{ см}^{-1}$ в кварце с изотопным обогащением по ^{30}Si смещен в коротковолновую область на $7\text{--}12\text{ см}^{-1}$ по сравнению с кварцем природного изотопного состава. Также для порошкообразного кварца с обогащением по ^{30}Si по сравнению с образцом природного изотопного состава наблюдается смещение полосы поглощения при 780 см^{-1} в спектрах пропускания на 21 см^{-1} в коротковолновую область [7]. Такое смещение полос в ИК-спектрах, согласно [7, 14, 15, 16, 17], обусловлено изотопным обогащением по кремнию.

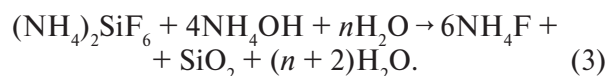
В работе [18] представлены данные о получении пленок диоксида кремния с изотопным обогащением по кислороду методом химического осаждения из паровой фазы с использованием $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$. В спектрах поглощения наблюдается смещение полос поглощения на $9\text{--}77\text{ см}^{-1}$ в коротковолновую область при замещении $^{16}\text{O}_2$ на $^{18}\text{O}_2$.

Следует отметить отсутствие систематизированной информации о влиянии изотопного состава кремния и кислорода на оптические свойства. Целью данной работы является получение и ИК-спектроскопическое исследование аморфных образцов диоксида кремния на основе кремния природного изотопного состава, высокообогащенного кремния-28, кремния-29, кремния-30 и эквимольной смеси кремния-28 и кремния-30 для выявления изотопных эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных изотопно-обогащенных соединений кремния использовали образцы кремния, полученные в ИХВВ РАН гидридным методом, прекурсором являлся обогащенный тетрафторид кремния (АО "ПО ЭХЗ", Зеленогорск). Получение аморфного диоксида кремния различного изотопного состава проводили по реакциям (1)–(3) [19–21]. Для этого навеску

80–300 мг кремния растворяли в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот (1 : 1.5). Затем осаждали гидрат диоксида кремния добавлением 25%-ного раствора аммиака до pH раствора 10. Полученный гель пятикратно промывали деионизированной водой для удаления ионов фтора, азотной кислоты и аммония. Для отделения геля от раствора фторида и нитрата аммония использовали центрифугу. Полученный промытый осадок переносили в кварцевые тигли, сушили при 90, 200 и 400°C и прокаливали при 700°C в течение 4 ч. Выход продукта составил 90%.



Изотопный состав кремния и полученных из него образцов диоксида кремния различного изотопного состава определяли методом масс-спектрометрии (масс-спектрометр высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 Thermo Scientific) [22].

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Tongda TD-3700, CuK_α -излучение (геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02° в интервале $2\theta\ 10^\circ\text{--}60^\circ$.

Термический анализ проводили в неизотермических условиях на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx (Германия) с использованием платиновых тиглей при скорости нагрева от 10 до 15 град/мин в потоке очищенного аргона с суммарным расходом 80 мл/мин.

ИК-спектры образцов записывали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker) в области $330\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы для спектроскопии готовили нанесением суспензии диоксида кремния в изопропиловом спирте на подложку из бромида калия. Толщину слоя контролировали по пропусканию полученных образцов. Для обработки выбраны ИК-спектры с пропусканием 50–60% и значением логарифма от обратной величины коэффициента пропускания 0.3–0.22. Поиск зависимостей частоты колебаний от изотопного состава образца проведен в гармоническом приближении по формуле:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (4)$$

где ν — частота колебаний, k — силовая постоянная связи, $\mu = m(\text{Si}) m(\text{O})/[m(\text{Si}) + m(\text{O})]$ — приведенная масса, $m(\text{Si})$, $m(\text{O})$ — масса соответствующих изотопов.

Квантово-химические расчеты проводили на компьютерах Ryzen 9 (3900x, 5900x, 5950x/RAM128 Db) с помощью программы Gaussian03 (лицензия). Расчетным методом DFT/uB3LYP/6–311g++G(3d2f,3p2d) оптимизирована структура фрагментов молекул диоксида кремния различного изотопного состава и рассчитаны ИК-спектры каждого из них. Выбор метода основан на точности расчета необходимого числа атомов и достаточного количества вычислительной мощности, подбор функционала и базиса расчета — на аналогичных рассуждениях и сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация образцов

Изотопный состав исходного кремния и полученных из него образцов диоксида кремния различного изотопного состава представлен в табл. 1.

При сопоставлении результатов определения содержания изотопов кремния в простых изотопно-обогащенных веществах и полученных из них образцах диоксида кремния можно сделать вывод о наличии незначительного изотопного разбавления кремния на стадии синтеза диоксида кремния.

На рис. 1 приведены рентгенограммы аморфного диоксида кремния различного изотопного состава. На рентгенограммах отсутствуют рефлексы отражения кристаллической фазы SiO_2 , что указывает на рентгеноаморфность получен-

ных образцов. Предел обнаружения составил 2 об. %.

На рис. 2 представлена термограмма аморфного диоксида кремния природного изотопного

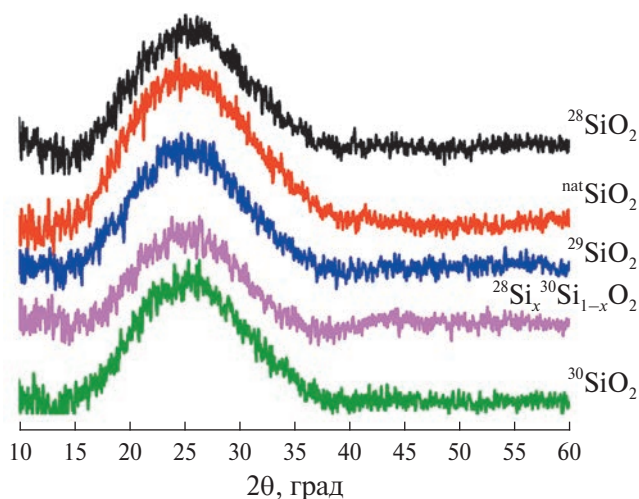


Рис. 1. Рентгенограмма аморфного диоксида кремния различного изотопного состава

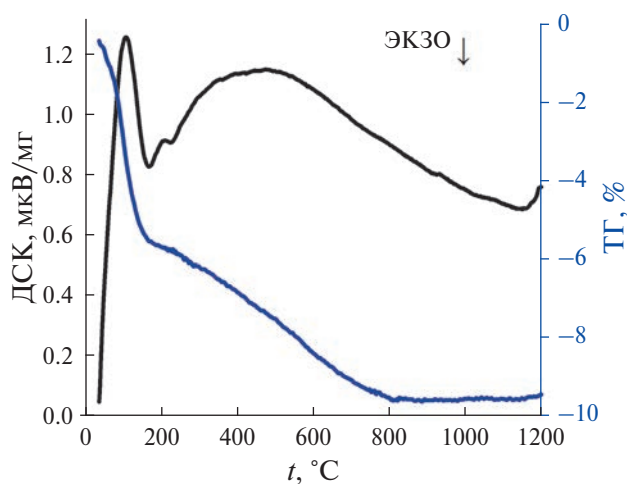


Рис. 2. Термограмма аморфного диоксида кремния природного изотопного состава

Таблица 1. Изотопный состав исходного кремния и полученного из него диоксида кремния по данным масс-спектрометрии

Образец	Содержание изотопа кремния, ат. %		
	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si
^{28}Si	99.9980 ± 0.0010	0.0018 ± 0.0002	0.0002 ± 0.0001
^{29}Si	0.12 ± 0.01	99.34 ± 0.01	0.54 ± 0.01
^{30}Si	0.015 ± 0.001	0.039 ± 0.001	99.946 ± 0.02
$^{28}\text{SiO}_2$	99.9956 ± 0.0010	0.0032 ± 0.0003	0.0012 ± 0.0002
$^{29}\text{SiO}_2$	0.15 ± 0.01	99.29 ± 0.01	0.56 ± 0.01
$^{30}\text{SiO}_2$	0.033 ± 0.001	0.041 ± 0.001	99.926 ± 0.002
$^{28}\text{Si}_{0.5}^{30}\text{Si}_{0.5}\text{O}_2$	41.11 ± 0.22	0.03 ± 0.01	58.86 ± 0.22

состава. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии пики, связанные с процессами кристаллизации, в интервале температур 250–1200 °C не обнаружены. В интервале от 25 до 250 °C наблюдается убыль массы, отвечающая удалению воды и других исходных компонентов (ионов фтора, азотной кислоты и аммония) из образца, при этом на ДСК-кривой присутствуют соответствующие пики.

Спектральное исследование образцов

Количество и положение полос пропускания в ИК-спектрах полученных образцов диоксида кремния, приведенных на рис. 3, соответствуют литературным данным [23]. Полосы пропускания в области 1300–950 см^{-1} относятся к валентным асимметричным колебаниям связей O–Si–O. К валентным симметричным колебаниям связей Si–O–Si относятся полосы в области 900–700 см^{-1} . Ниже 700 см^{-1} проявляются полосы деформационных колебаний Si–O–Si.

После вычитания фона и нормирования полученных спектров (рис. 4) в области валентных колебаний 1360–630 см^{-1} разложением по Гауссу выделено пять максимумов (рис. 5). Разложение спектра поглощения приведено на примере $^{28}\text{SiO}_2$.

Разложением по Гауссу определено положение полос в ИК-спектрах аморфного диоксида кремния различного изотопного состава (табл. 2). Для каждого образца наблюдается смещение полос в низкочастотную область относительно диоксида кремния-28. Полосы в области 807.7–786.9 см^{-1} с наибольшим смещением изотопов кремния-29, кремния-30, смеси кремния-28 и кремния-30, природного изотопного состава в диоксиде кремния относительно кремния-28 соответствуют валентным симметричным колебаниям. Полосы поглощения при 930 см^{-1} относятся к OH-группам [24]. В области 1000–1250 см^{-1} присутствуют полосы при 1082.0,

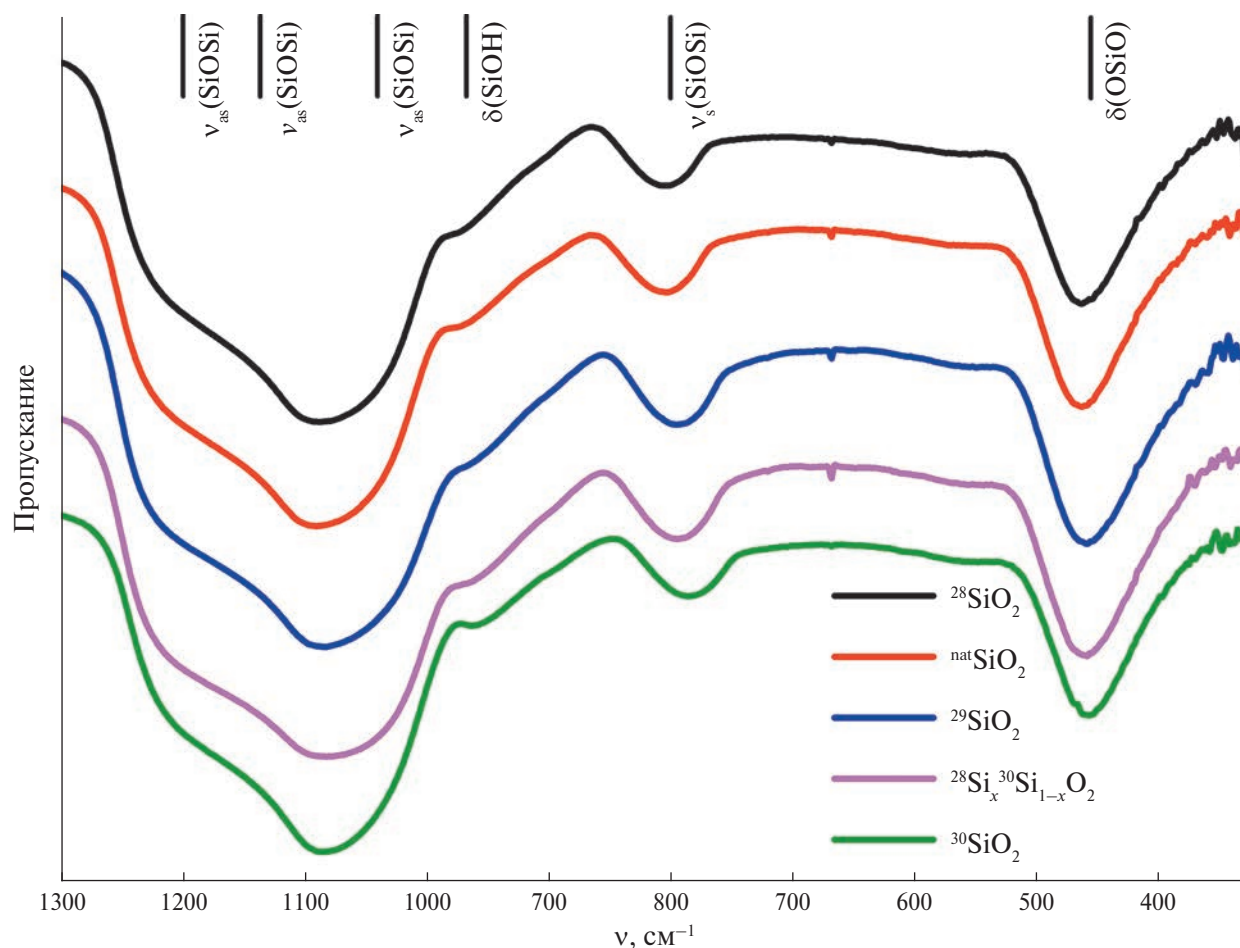


Рис. 3. ИК-спектры аморфного диоксида кремния различного изотопного состава

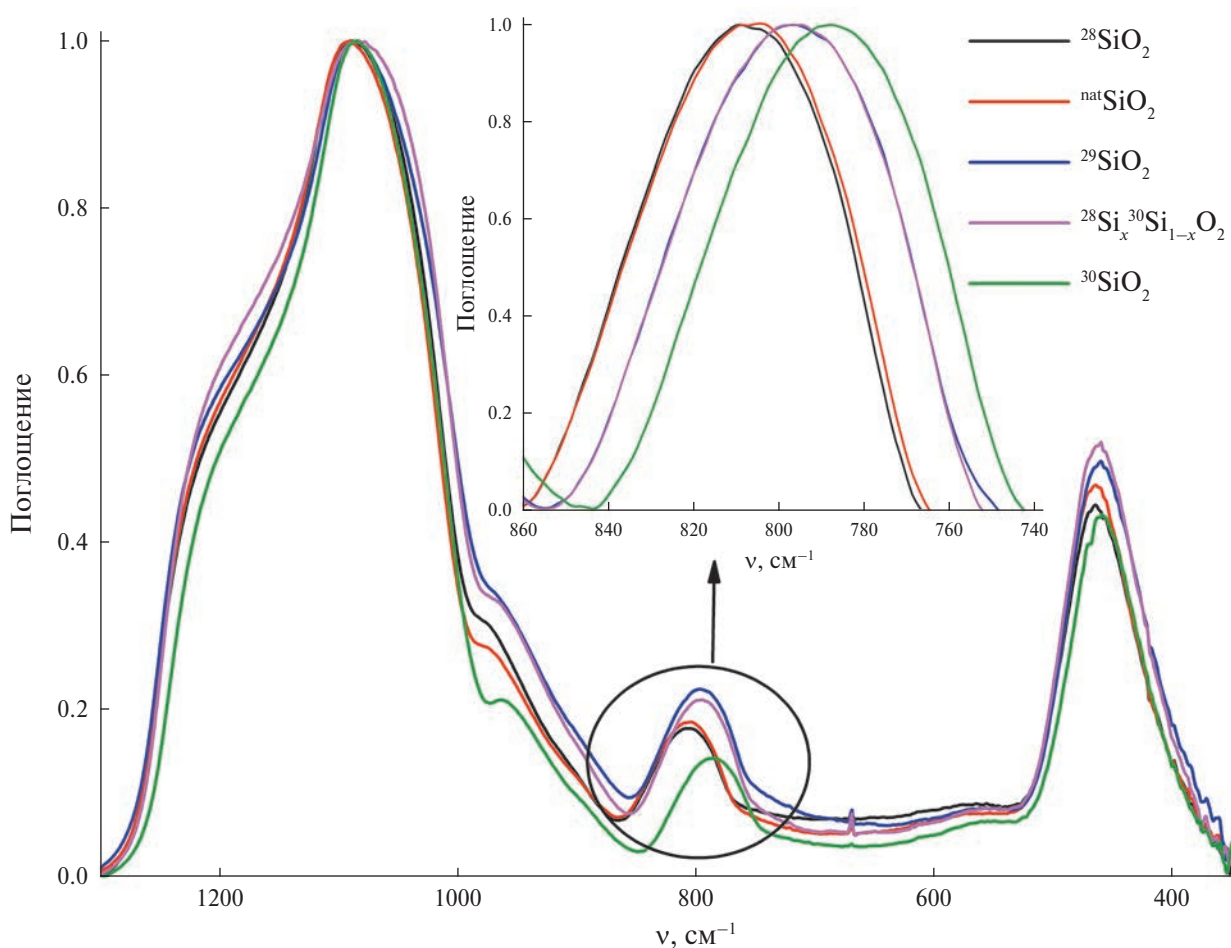


Рис. 4. Нормированные ИК-спектры аморфного изотопно-обогащенного диоксида кремния и диоксида кремния природного изотопного состава

1190.6 и 1233.0 cm^{-1} , отвечающие валентным асимметричным колебаниям связей.

Расчетным методом DFT/uB3LYP/6–311g++G(3d2f,3p2d) оптимизированы структурные фрагменты диоксида кремния, колебания которых соответствуют полосам поглощения в наблюдаемых ИК-спектрах (рис. 6).

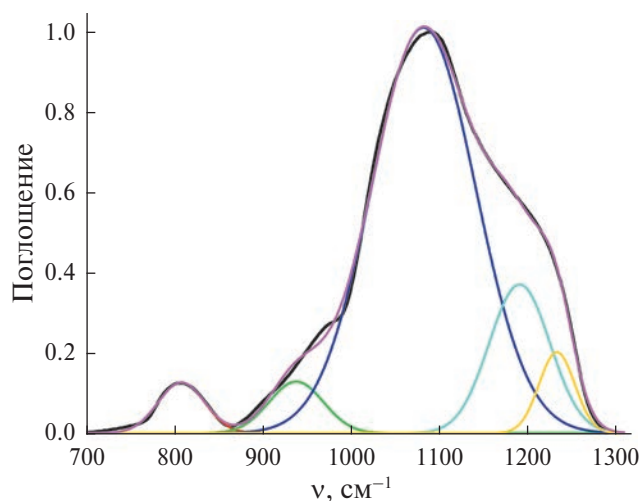


Рис. 5. Разложение спектров поглощения полученного диоксида кремния по Гауссу на примере $^{28}\text{SiO}_2$

Таблица 2. Измеренное положение полос в ИК-спектрах аморфного диоксида кремния различного изотопного состава

$\nu_{\text{эксп.}}, \text{cm}^{-1}$				
$^{28}\text{SiO}_2$	natSiO_2	$^{29}\text{SiO}_2$	$^{28}\text{Si}_{0.5}^{30}\text{Si}_{0.5}\text{O}_2$	$^{30}\text{SiO}_2$
807.7	807.6	796.6	797.1	786.9
937.7	936.8	925.3	926.8	929.9
1082.0	1082.6	1079.3	1075.2	1080.3
1190.6	1191.2	1196.8	1182.9	1160.5
1233.0	1232.5	1234.3	1226.7	1206.5

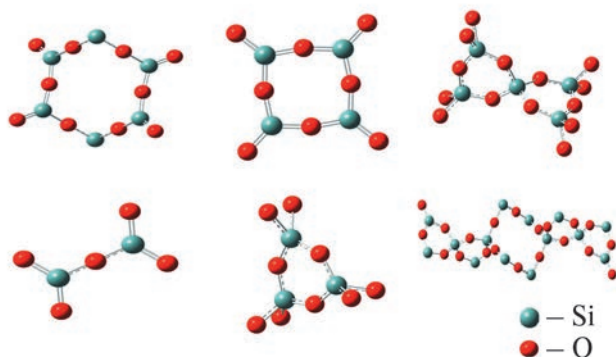


Рис. 6. Структурные единицы SiO_2 , оптимизированные методом DFT/uB3LYP/6–311g++G(3d2f,3p2d)

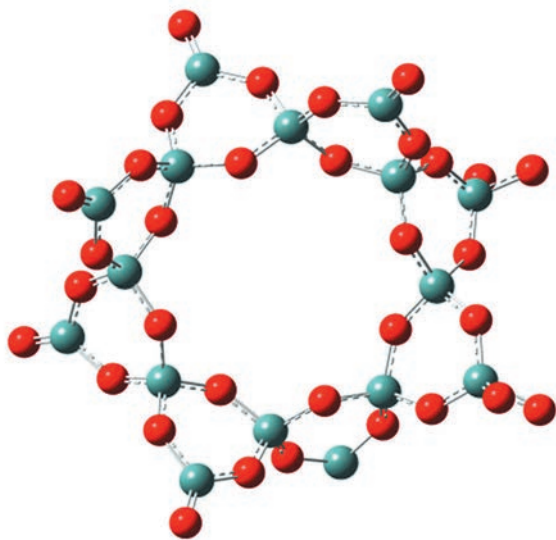


Рис. 7. Фрагмент молекулы SiO_2 , оптимизированный при помощи полученных структурных единиц методом DFT/uB3LYP/6–311g++G(3d2f,3p2d)

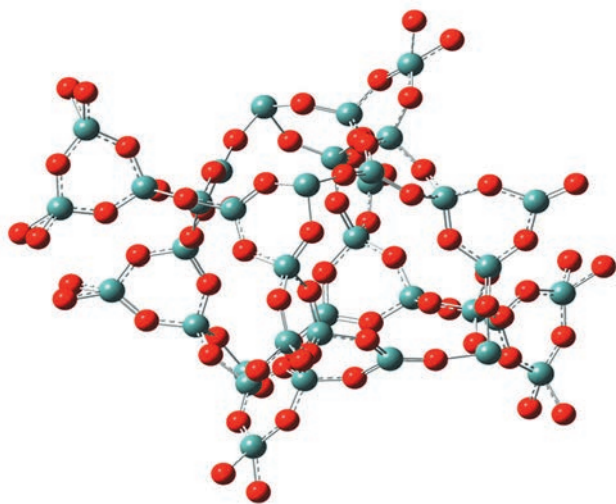


Рис. 8. Фрагмент молекулы SiO_2 , оптимизированный при помощи полученных структурных единиц методом DFT/uB3LYP/6–311g++G(3d2f,3p2d)

Предварительные расчеты проводили на примере системы, состоящей из 50 атомов (рис. 7). С помощью различных функционалов и базисных наборов рассмотрены колебательные моды, проявляющиеся в предполагаемой структуре.

На примере фрагмента молекулы SiO_2 (рис. 7) установлено, что для расчета колебаний достаточной является связка метода DFT с функционалом и базисным набором rwB97XD/6–311++G(3d2f,3p2d), поскольку она обладает достаточно хорошей сходимостью с экспериментальными значениями. При сопоставлении экспериментального и рассчитанного ИК-спектров обнаружено, что необходимо повысить интенсивность колебаний отдельных групп. Это можно сделать путем добавления фрагментов, но при добавлении фрагментов и приближении общего числа атомов к 100 единицам оптимизация структуры и расчет ИК-спектра становятся невозможными в связи с ограничениями, вызванными методом SCF (метод самосогласованного поля), который выполняется в методе DFT при оптимизации структуры. Поэтому было принято решение выполнить оптимизацию геометрии с использованием метода DFT/rwB97XD/6–311++G(3d2f,3p2d), а расчет ИК-спектра – с применением метода DFT/rwB97XD/lanl2d.

С помощью полученных структурных единиц (рис. 6) оптимизировали фрагмент молекулы SiO_2 , состоящий из 100 атомов кремния и кислорода, геометрия которого представлена на рис. 8, а также получили модели ИК-спектров изотопно-обогащенного диоксида кремния $^{28}\text{SiO}_2$, $^{29}\text{SiO}_2$, $^{30}\text{SiO}_2$, эквимольной смеси кремния-28 и кремния-30 (рис. 9).

При расчете методом DFT/rwB97XD/lanl2d положений полос в ИК-спектрах диоксида кремния, содержащего изотопы ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , на рис. 9 выделено пять основных волновых чисел, значения которых с высокой точностью коррелируют с экспериментальными данными, представленными в табл. 3. Следует отметить, что расчет волновых чисел основан на определении изменения потенциальной энергии атомов вдоль двух координат [25]. В соответствии с рассчитанной моделью SiO_2 (рис. 8) на рис. 10 векторами показаны смещения атомов пяти основных колебаний. Колебание с волновым числом $\nu = 806.17 \text{ см}^{-1}$ является валентным симметричным, поскольку наблюдается симметричное движение атомов кремния по связи Si–O–Si, что соответствует

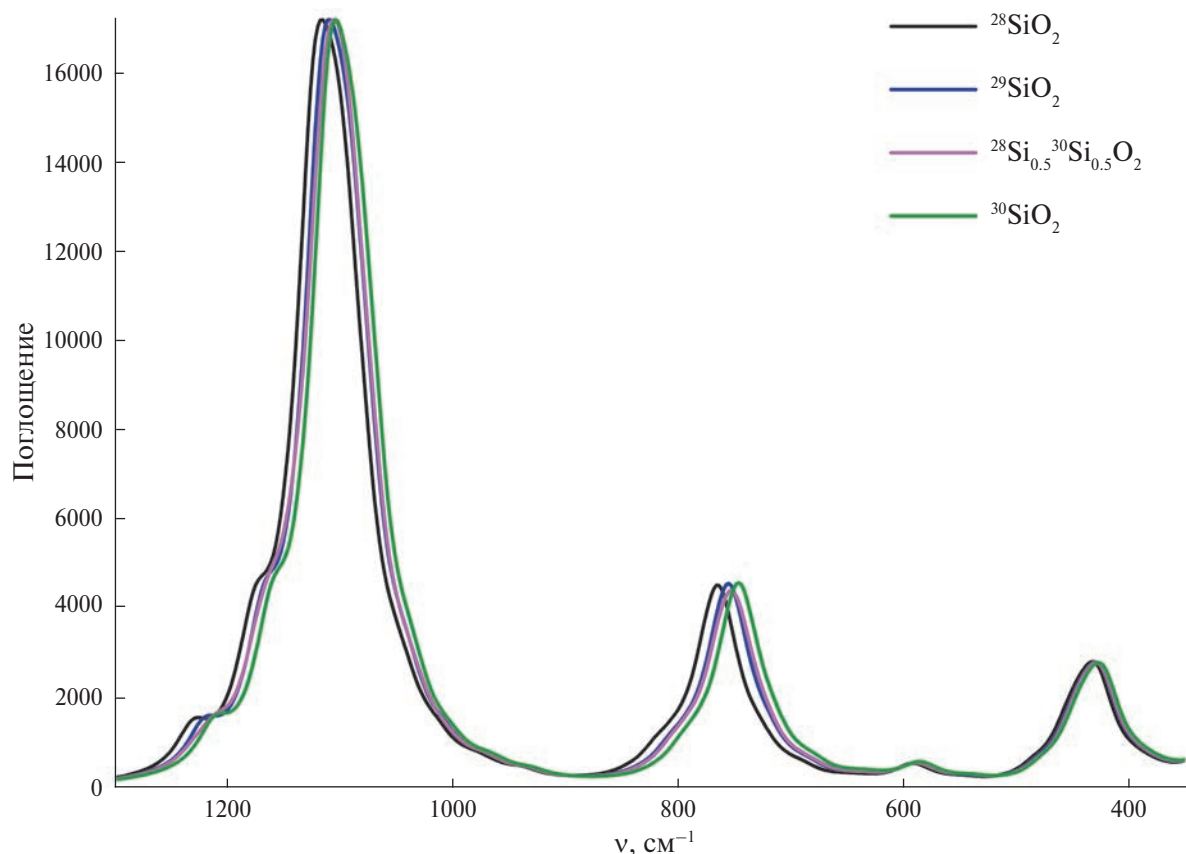


Рис. 9. Расчетные ИК-спектры аморфного диоксида кремния различного изотопного состава, полученные методом DFT/uB3LYP/6–311g++G(3d2f,3p2d). Scale factor – 0.91, FWHM = 12 cm⁻¹

данным [23]. Волновое число $\nu = 937.76 \text{ cm}^{-1}$ в построенной модели определяется валентным симметричным колебанием. Данное волновое число проявляется только в одной группе (рис. 10б), не связанной с соседними атомами, что в реальной системе маловероятно. Следует отметить, что в [24] это колебание относят к деформационным колебаниям δ_{SiOH} , а в построенной нами модели отсутствуют какие-либо связи с водородом. Значения $\nu = 1081.24, 1190.98$ и 1232.45 cm^{-1} относятся к валентным асимметричным колебаниям, что совпадает с данными [23, 24].

Таблица 3. Смещение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах аморфного диоксида кремния различного изотопного состава относительно $^{28}\text{SiO}_2$

$\Delta\nu_{\text{экс.}}, \text{ cm}^{-1}$	Смещение максимумов полос поглощения				
	$^{28}\text{SiO}_2$	natSiO_2	$^{29}\text{SiO}_2$	$^{28}\text{Si}_{0.5}^{30}\text{Si}_{0.5}\text{O}_2$	$^{30}\text{SiO}_2$
807.7	0.0	–0.1	–11.1	–10.6	–20.8
1082.0	0.0	0.5	–2.8	–6.8	–1.7
1190.6	0.0	0.6	6.2	–7.8	–30.1
1233.0	0.0	–0.5	1.3	–6.3	–26.5

В табл. 3–5 представлены величины смещений полос поглощения экспериментальных данных, теоретически предсказанных из соотношения приведенных масс и рассчитанных методом DFT/rw97xd/lanl2dz. Для всех волновых чисел, в зависимости от изотопного состава, наблюдаются отклонения разной степени. Можно выделить полосы с наблюдаемым слабым смещением для образцов диоксида кремния относительно $^{28}\text{SiO}_2$, которые соответствуют теоретически предсказанным и расчетным данным. Также наблюдаются полосы, демонстрирующие значительное отклонение для изотопов кремния-29, кремния-30, эквимолярной смеси кремния-28 и кремния-30, природного изотопного состава в диоксиде кремния относительно кремния-28. Смещения в таких полосах отличаются в два раза по сравнению с теоретически предсказанными данными. Например, для $\nu_{\text{ас}} = 1082.0 \text{ cm}^{-1}$ отклонение при переходе от ^{28}Si к ^{30}Si составляет всего 1.7 cm^{-1} , а для значений $\nu_{\text{с}} = 807.7 - 20.8 \text{ cm}^{-1}$.

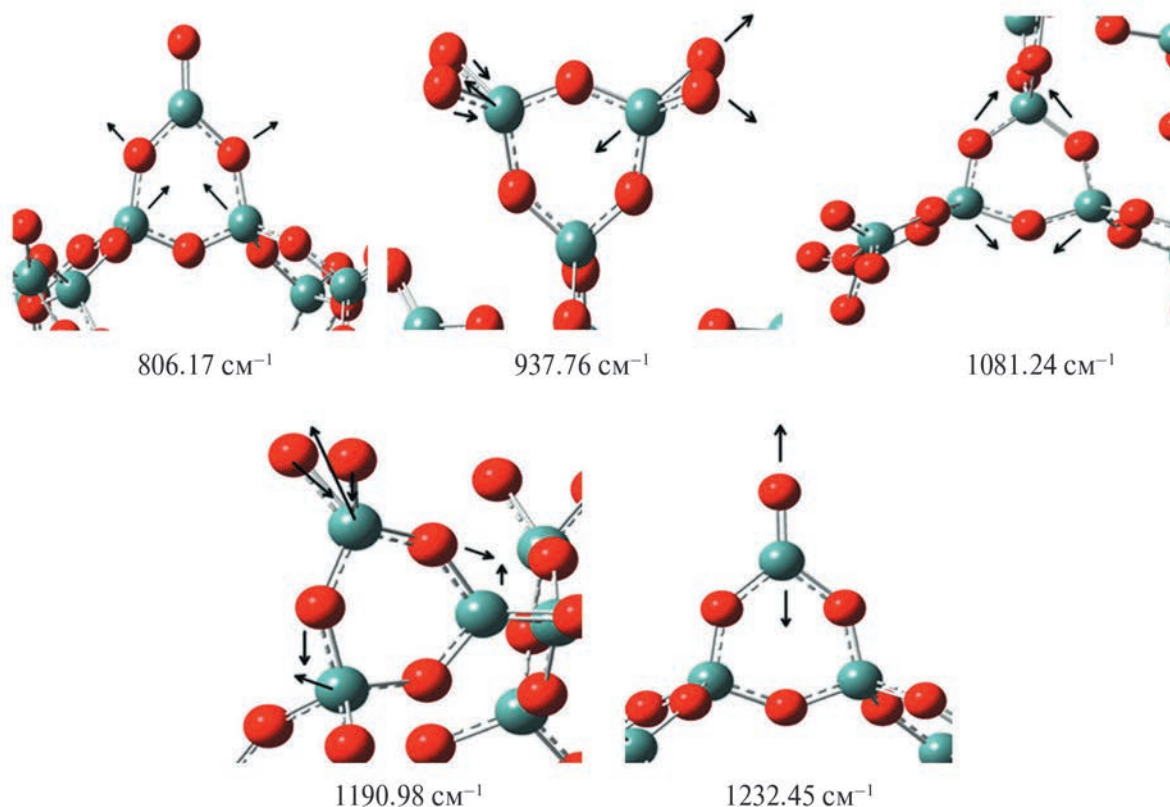


Рис. 10. Векторное обозначение колебаний атомов диоксида кремния, определенное методом DFT/rw97xd/lanl2d

На рис. 11 приведены зависимости частот валентных симметричных колебаний, полученных из экспериментальных данных, предсказанных теоретически и рассчитанных методом DFT, от обратной величины приведенной массы $1/\sqrt{\mu}$

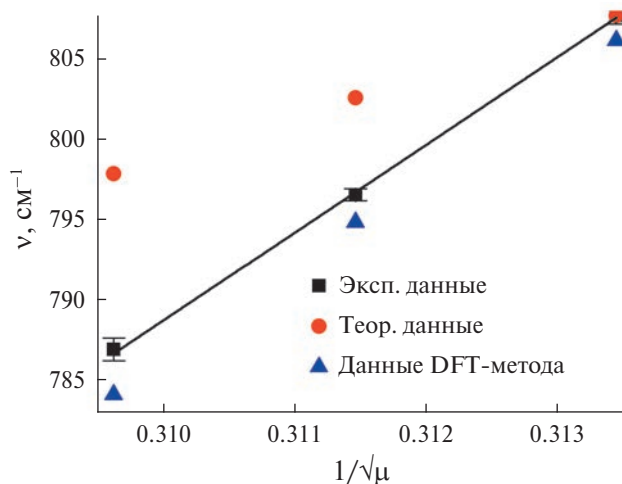


Рис. 11. Зависимости частот валентных симметричных колебаний, полученных из экспериментальных данных, предсказанных теоретически и рассчитанных методом DFT, от обратной величины приведенной массы диоксида кремния различного изотопного состава

Таблица 4. Смещение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах аморфного диоксида кремния различного изотопного состава относительно $^{28}\text{SiO}_2$, предсказанное теоретически из соотношения приведенных масс

$\Delta\nu_{\text{эксп.}}, \text{ см}^{-1}$	Смещение максимумов полос поглощения				
	$^{28}\text{SiO}_2$	natSiO ₂	$^{29}\text{SiO}_2$	$^{28}\text{Si}_{0.5}^{30}\text{Si}_{0.5}\text{O}_2$	$^{30}\text{SiO}_2$
807.7	0.0	−0.6	−5.1	−5.9	−9.8
1082.0	0.0	−0.8	−6.8	−8.0	−13.2
1190.6	0.0	−0.8	−7.5	−8.8	−14.5
1233.0	0.0	−0.9	−7.8	−9.1	−15.0

Таблица 5. Смещение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах аморфного диоксида кремния различного изотопного состава относительно $^{28}\text{SiO}_2$, полученное методом DFT/rw97xd/lanl2dz

$\Delta\nu_{\text{эксп.}}, \text{ см}^{-1}$	Смещение максимумов полос поглощения				
	$^{28}\text{SiO}_2$	natSiO ₂	$^{29}\text{SiO}_2$	$^{28}\text{Si}_{0.5}^{30}\text{Si}_{0.5}\text{O}_2$	$^{30}\text{SiO}_2$
806.17	0.00	−0.88	−11.32	−13.83	−22.07
1081.24	0.00	−0.24	−3.64	−3.39	−6.07
1190.98	0.00	−0.83	−8.57	−11.28	−16.49
1232.45	0.00	−0.13	−9.77	−16.05	−18.9

Таблица 6. Изменения волнового числа, силовой постоянной и приведенной массы аморфного диоксида кремния-29, кремния-30 по сравнению с $^{28}\text{SiO}_2$, полученные методом DFT/rw97xd/lanl2dz

$^{28}\text{SiO}_2$			$^{29}\text{SiO}_2$			$^{30}\text{SiO}_2$		
ν , см^{-1}	k , мдин/Å	μ	ν , см^{-1}	k , мдин/Å	μ	ν , см^{-1}	k , мдин/Å	μ
806.17	9.35	24.41	–11.32	–0.03	0.61	–22.07	–0.08	1.16
1081.24	12.05	17.49	–2.7	–0.39	–0.48	–5.08	–0.44	–0.48
1190.98	16.29	19.49	–8.57	–0.21	0.04	–16.49	–0.40	0.06
1232.45	17.82	19.91	–9.77	–0.20	0.1	–18.90	–0.39	0.18

образцов диоксида кремния. При сопоставлении полос поглощения наблюдается совпадение угла наклона с незначительным смещением прямой, рассчитанной методом DFT, относительно экспериментальных данных. В случае предсказательных расчетов, полученных из соотношения приведенных масс, наблюдается значительное отклонение угла наклона от экспериментальных данных. В результате можно сделать вывод о высокой степени соответствия экспериментальных данных и рассчитанных методом DFT.

В табл. 6 представлены значения силовой постоянной и приведенной массы для колеблющихся групп атомов в аморфном диоксиде кремния различного изотопного состава, определенные методом DFT/rwb97xd/lanl2d в соответствии с табл. 5 и рис. 10. Отдельного внимания заслуживает расчет приведенной массы в программе Gaussian, основным отличием которого является учет движения вдоль координат массы группы атомов, находящихся в молекуле. Таким образом, значение приведенной массы, определенное методом DFT, будет отличаться от рассчитанного классическим методом: $\mu = m(\text{Si}) m(\text{O})/[m(\text{Si}) + m(\text{O})]$. По данным [26], значение силовой постоянной для изотопов будет отличаться друг от друга, так как при расчете силовой постоянной учитывается волновое число и приведенная масса.

По данным табл. 6 прослеживается незначительное изменение силовой постоянной от -0.03 до -0.44 мдин/Å для рассчитанных волновых чисел. Однако на примере $^{28}\text{SiO}_2$ меньшие значения силовых постоянных соответствуют валентным симметричным колебаниям $\nu_s = 806.17 \text{ см}^{-1}$ (9.35 мдин/Å), а большие — валентным асимметричным колебаниям $\nu_{as} = 1081.24$ (12.05 мдин/Å), 1190.98 (16.29 мдин/Å) и 1232.45 см^{-1} (17.82 мдин/Å). Для изотопов ^{29}Si и ^{30}Si в диоксиде кремния тенденция изменения силовых постоянных сохраняется. Силовые постоянные связаны с порядком связи,

Таблица 7. Значения волнового числа и соответствующие ему длина связи и силовая постоянная аморфного $^{28}\text{SiO}_2$, полученные в программе Gaussian

ν , см^{-1}	$l_{\text{Si-O}}$, нм	k , мдин/Å
1232.45	1.56	17.82
1190.98	1.57	16.29
1081.24	1.66	12.05
806.17	1.66	9.35

расстояниями между атомами, энергией связи. При детальном рассмотрении рис. 10 видно, что для $\nu_s = 806.17 \text{ см}^{-1}$ порядок связи отличается от $\nu_{as} = 1081.24$, 1190.98 и 1232.45 см^{-1} , вероятнее всего, меняется и длина связи в колеблющихся группах. В табл. 7 представлены значения волнового числа и соответствующие ему длина связи и силовая постоянная для аморфного $^{28}\text{SiO}_2$, полученные в программе Gaussian. Прослеживается увеличение длины связи Si–O с уменьшением силовой постоянной, что не противоречит классической механике.

Согласно табл. 6, для разных значений волновых чисел наблюдаются различные отклонения в зависимости от изотопного состава. Например, для волнового числа $\nu_s = 806.17 \text{ см}^{-1}$ отклонение при переходе от ^{28}Si к ^{30}Si составляет 22.07 см^{-1} , а для волнового числа $\nu_{as} = 1081.24 \text{ см}^{-1}$ — всего 5.08 см^{-1} . Также можно обнаружить изменение приведенной массы в большую или меньшую сторону (от -0.48 до 1.16) для всех исследуемых колебаний при переходе от ^{28}Si к ^{30}Si в диоксиде кремния. Для волнового числа $\nu_s = 806.17 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\mu = 1.16$ характерны перемещения атомов Si по связи O–Si–O. При переходе от ^{28}Si к ^{30}Si общая масса движущихся атомов увеличивается, тем самым увеличивается и приведенная масса. Для $\nu_{as} = 1081.24 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\mu = -0.48$ характерно колебание атомов кислорода по связи O–Si–O (рис. 10), движение атомов Si практически не происходит, что, в свою очередь, подтверждает

Таблица 8. Теоретические методы, использованные в работе

Набор методов	Назначение	Характеристика
DFT/uB3LYP/6-311g++G(3d2f,3p2d)	Оптимизация геометрии небольших структурных единиц SiO_2 ; Si_2O_5 , Si_3O_9 , Si_4O_8 , Si_5O_{14} , Si_6O_{10} , $\text{Si}_{14}\text{O}_{20}$, $\text{Si}_{16}\text{O}_{36}$	Набор атомов, длины связей и углы, заряды на атомах, потенциальная энергия
DFT/rwB97XD/6-311++G(3d2f,3p2d)	Оптимизация геометрии фрагмента SiO_2 : $\text{Si}_{16}\text{O}_{36}$	Набор атомов, длины связей и углы, потенциальная энергия
DFT/rwB97XD/6-311++G(3d2f,3p2d)	Оптимизация геометрии фрагментов $^{28}\text{SiO}_2$, $^{29}\text{SiO}_2$, $^{30}\text{SiO}_2$ состава $\text{Si}_{39}\text{O}_{88}$	Набор атомов, длины связей и углы, заряды на атомах, потенциальная энергия
DFT/rwB97XD/lanl2d	Расчет ИК-спектров фрагментов $^{28}\text{SiO}_2$, $^{29}\text{SiO}_2$, $^{30}\text{SiO}_2$ состава $\text{Si}_{39}\text{O}_{88}$	Волновые числа, интенсивность
DFT/rw97xd/lanl2dz	Расчет силовых постоянных и приведенной массы	Силовая постоянная, приведенная масса
Расчеты в гармоническом приближении	Оценка изотопного сдвига	Определено положение полос относительно легкого изотопа с учетом изменения массы

незначительное изменение $\Delta\mu$ по мере увеличения массы изотопа.

В табл. 8 представлена сводная информация по расчетным методам, использованным в работе, где кратко изложены название метода, назначение и характеристика.

На рис. 12 представлена зависимость частоты валентных симметричных колебаний от обратной величины приведенной массы в образцах диоксида кремния различного изотопного состава. Образцы смеси кремния-28 и кремния-30 в составе диоксида кремния и природного изотопного состава, полученные в данной работе, демонстрируют значительное отклонение от ли-

нейной зависимости моноизотопных образцов диоксида кремния. Отклонение свойств веществ со смешанным изотопным составом от линейной зависимости известно в литературе [1, 2, 27]. Отклонения наблюдали в параметрах элементарной ячейки, электропроводности, значениях показателя преломления и КТР. Такие отклонения связаны с взаимодействием компонентов друг с другом [28]. Наблюдаемое в настоящей работе отклонение от линейной зависимости для смесей указывает на ненулевую энтальпию смешивания и неидеальное поведение [29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен аморфный диоксид кремния с естественным и модифицированным изотопным составом $^{\text{nat}}\text{SiO}_2$, $^{28}\text{SiO}_2$, $^{29}\text{SiO}_2$, $^{30}\text{SiO}_2$, $^{28}\text{Si}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_2$. В ИК-спектрах образцов выделено пять полос поглощения, в которых для изотопов кремния-29, кремния-30, эквимоларной смеси кремния-28 и кремния-30 и природного изотопного состава в диоксиде кремния наблюдается сдвиг полос поглощения на величину $0.1\text{--}30.1\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область относительно кремния-28. При переходе от ^{28}Si к ^{30}Si можно выделить полосы $\nu = 1082.0\text{ см}^{-1}$ с наблюдаемым слабым смещением $\Delta\nu = -1.7\text{ см}^{-1}$ в образцах диоксида кремния, которые отвечают теоретически предсказанным данным. Наблюдаются полосы с $\nu = 807.7\text{ см}^{-1}$, демонстрирующие в два раза большее отклонение $\Delta\nu = -20.8\text{ см}^{-1}$ от теоретических данных. Результатами данной работы являются ожидаемые смещения частот разных изотопов, что применимо в областях, где

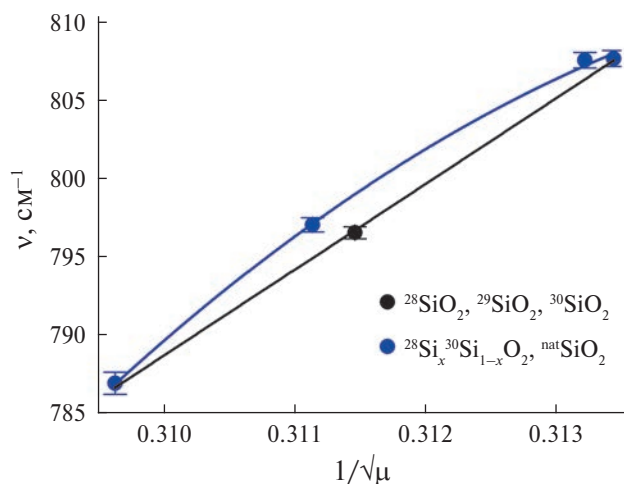


Рис. 12. Зависимости частоты валентных симметричных колебаний от обратной величины приведенной массы в образцах моноизотопного диоксида кремния и смеси изотопов

необходимо изменить длинноволновой край поглощения, оптическую прозрачность или показатель преломления.

Расчетным методом DFT определены значения волновых чисел и соответствующих им силовых постоянных и приведенной массы. При переходе от ^{28}Si к ^{30}Si наблюдаются разные отклонения для волновых чисел, т.е. для $\nu_s = 806.17 \text{ см}^{-1}$ отклонение составляет 22.07 см^{-1} , а для $\nu_{as} = 1081.24 \text{ см}^{-1}$ — всего 5.08 см^{-1} . Для всех исследуемых колебаний при переходе от ^{28}Si к ^{30}Si в диоксиде кремния происходит изменение приведенной массы и силовой постоянной в зависимости от типа колебания. Валентным симметричным колебаниям соответствуют большие значения приведенной массы и меньшие значения силовых постоянных. Для валентных асимметричных колебаний прослеживается обратная зависимость.

Смеси изотопов не являются идеальными растворами, для них характерно отклонение некоторых свойств от линейной зависимости моноизотопных образцов. Частным случаем данного явления является частота колебаний с параболическим отклонением.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Программе НИР государственного задания FFSR-2022-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
2. Андреев Б.М., Арефьев Д.Г., Баранов В.Ю. Изотопы: свойства, получение, применение: монография. М.: Физматлит, 2005. Т. 2. 728 с.
3. Плеханов В.Г. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 11. С. 1245.
Plekhanov V.G. // *UFN*. 2000. V. 170. № 11. P. 1245.
<https://doi.org/10.1070/PU2000v043n11ABEH000264>
4. Berezin A.A. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1989. V. 50. P. 5.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(89\)90465-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(89)90465-4)
5. Bell J.D. Pat. USA № 9014524 // *Isotopically Altered Optical Fiber*. 2015. № 14/310106. 17 p.
6. Allan D.C., Brown J.T., Chacon L.C. et al. Pat. USA № 20050022562 // *Isotopically Altered Optical Fiber*. 2004. № 10/926717. 21 p.
7. Sato R.K., McMillan P.F. // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. № 13. P. 3494.
<https://doi.org/10.1021/j100297a008>
8. Lazovski G., Wachtel E., Lubomirsky I. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. № 262905. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.4731287>
9. Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Салганский М.Ю. и др. // Неорганич. материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 618.
10. Gavva V.A., Bulanov A.D., Kut'in A.M. et al. // *Physica B: Condens. Matter*. 2018. V. 537. P. 12.
<http://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.056>
11. Агекян В.Ф., Аснин В.М., Крюков А.М. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 101.
12. Plotnichenko V.G., Nazaryants V.O., Kryukova E.B. et al. // *Appl. Opt.* 2011. V. 50. № 23. P. 4633.
<https://doi.org/10.1364/AO.50.004633>
13. Плотниченко В.Г., Назарьянц В.О., Крюкова Е.Б. и др. // Квант. электрон. 2010. Т. 40. № 9. С. 753.
14. Ogliore R.C., Dwyer C., Krawczynski M.J. et al. // *Appl. Spectrosc.* 2019. V. 73. № 7. P. 767.
<https://doi.org/10.1177/0003702819842558>
15. McMillan P. // *Am. Mineral.* 1984. V. 69. P. 622.
16. Vincent R.K., Hunt G.R. // *Appl. Opt.* 1968. V. 7. P. 53.
17. Stuart B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Sydney: University of Technology, 2004. 242 p.
<https://doi.org/10.1002/0470011149>
18. Han S.M., Aydila E.S. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. P. 3269.
<https://doi.org/10.1063/1.118424>
19. Суриков В.Т. // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. С. 93.
20. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. М.: Академия, 2004. С. 105.
21. Борисов В.А., Ворошилов Ф.А., Дьяченко А.Н. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010. Т. 53. № 11/2. С. 104.
22. Отопкова П.А., Потапов А.М., Сучков А.И. и др. // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 74. № 13. С. 1349.
23. Kopani M., Mikula M., Takahashi M. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 269. P. 106.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.081>
24. Паньков В.В., Ивановская М.И., Котиков Д.А. Структура и свойства наноконпозигов $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$. Минск: Химические проблемы создания новых материалов и технологий, 2008. 38 с.

25. Joseph W. Vibrational Analysis in Gaussian. 1999. P. 1.
26. Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 384.
<https://doi.org/10.1070/RC1992v061n02ABEH000941>
27. Суханов М.В., Плехович А.Д., Котерева Т.В. и др. // Докл. Акад. наук. 2016. Т. 466. № 3. С. 302.
28. Alam'pt M.K., Callls J.B. // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 2293.
<https://doi.org/10.1021/ac00086a015>
29. Jancsó G. // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1351/pac200476010011>
30. Петьков В.И., Грудзинская Е.Ю. Изоморфизм. Твердые растворы. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2010. 144 с.

ISOTOPIC EFFECT IN THE IR SPECTRA OF HIGHLY ENRICHED AMORPHOUS SILICON DIOXIDE $^A\text{SiO}_2$ (A – 28, 29, 30)

K. F. Shumovskaya^{a,*}, M. E. Komshina^{a,b}, M. V. Sukhanov^a, S. D. Plekhovich^b, A. D. Plekhovich^a,
P. A. Otopkova^a, O. Yu. Troshin^{a,b}, A. D. Bulanov^{a,b}

^aG.G. Devyatikh Institute of Chemistry of High Purity Substances RAS,
49 Tropinin Street, Nizhny Novgorod, 603951 Russia

^bLobachevsky State University (National Research University),
23 Gagarin Ave., Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: ignatova@ihps-nnov.ru

Amorphous silicon dioxide samples were obtained from silicon of natural isotopic composition, highly enriched silicon–28, –29, –30 with enrichment degrees from 99.29 ± 0.01 to 99.9980 ± 0.0010 at. %, and a mixture of silicon–28 and silicon–30. The samples were characterized by IR spectroscopy. The IR spectra of the samples show a shift of the known absorption bands of valence and strain vibrations for silicon–29 and Si–30 isotopes by $0.1\text{--}30.1\text{ cm}^{-1}$ to the low-frequency region concerning silicon–28. In silicon dioxide, a mixture of silicon–28, –30 isotopes, and natural isotopic composition, a deviation from the linear dependence of the frequency of vibration of monoisotopic patterns is observed. The positions of absorption band maxima in the model IR spectrum of silicon dioxide were calculated by the DFT method. The obtained results correlate with the experimental data with high accuracy. The values of the reduced mass and force constant of vibrating groups of atoms in silicon dioxide are determined, and the influence of these factors on the isotopic shift in the IR spectrum of silicon dioxide depending on the type of vibrations is established.

Keywords: isotopes, synthesis, quartz, optical properties

КАРБОКСОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ *клозо*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4R]^-$ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. В. Колбунова^а, И. Н. Клюкин^{а,*}, А. С. Кубасов^а, Н. А. Селиванов^а,
А. Ю. Быков^а, А. П. Жданов^а, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

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

Поступила в редакцию 25.04.2024 г.
Принята после обработки 27.04.2024 г.
Принята в печать 03.05.2024 г.

Получен ряд карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4R]^-$, $R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$. Для получения целевых систем использовано взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с ароматическими карбоновыми кислотами. Процесс протекает в две стадии через образование монозамещенного производного $[2-B_{10}H_9OC(OH)C_6H_4R]^-$, где $R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$, с последующей внутримолекулярной циклизацией, приводящей к образованию целевых диза-мещенных карбоксониевых производных. Строение аниона $[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4-C_6H_5]^-$ определено методом рентгеноструктурного анализа. Полученные карбоксониевые производные способны протонироваться с образованием нейтральных систем общего вида $[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4R(H^{fac})]^0$, где $R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$. При добавлении к раствору протонированного карбоксониевого производного ацетонитрила образуется тризамещенное производное $[B_{10}H_7O_2CC_6H_4R(NCCH_3)]^0$.

Ключевые слова: *клозо*-бораты, карбоксониевые производные, кластеры бора

DOI: 10.31857/S0044457X24090043, **EDN:** JSZAGF

ВВЕДЕНИЕ

С развитием химического синтеза и физико-химических методов анализа стало возможным исследовать структуру и свойства молекулярных систем, которые раньше предполагались теоретически [1–3]. К таким системам относятся различные неустойчивые системы, в частности интермедиаты химических реакций [4–6]. Исследование подобных частиц является важной и актуальной задачей, так как позволяет глубже понять механизмы химических реакций [7].

Среди подобных систем особое место занимают карбокатионы и ониевые соединения, такие как оксониевые и карбоксониевые ионы [8–12]. Указанные системы часто рассматриваются в качестве ключевых интермедиатов для ряда реакций органической химии, в частности кислотно-катализируемых процессов [13–15]. Методы генерации карбоксониевых ионов включают как протонирование карбонильного

кислорода, например суперкислотами CF_3SO_3H , FSO_3H/SbF_5 , так и его алкилирование или силилирование [16, 17].

Карбоксониевые ионы в зависимости от строения могут сильно отличаться по свойствам, а также по гидролитической и термической стабильности. Большинство данных производных существуют только в растворе и при низких температурах, тогда как другие могут быть получены в индивидуальном виде [18–21]. Для ряда производных методом рентгеноструктурного анализа установлено строение [22, 23]. Несмотря на наличие гетероатомов, снижающих электрофильность углерода, карбоксониевые ионы проявляют высокую реакционную способность и могут существовать только в инертной среде и с нуклеофильным противоионом [24, 25].

Одним из наиболее эффективных подходов к стабилизации ониевых соединений является получение борилированных систем на их осно-

ве. В качестве борилирующего агента используются различные кластерные системы, такие как *клозо*-бороводороды, *нидо*-карбораны, *бис*-дикарболлиды кобальта и железа [26–28]. К таким системам относят нитрильные, оксониевые и тиониевые производные *клозо*-боратных анионов [29–32]. Большинство из вышеописанных производных борных кластеров могут быть получены на основе процессов электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [33–35].

Как и в случае ониевых соединений, карбоксоониевые ионы эффективно стабилизируются кластерными анионами бора. Одними из первых были исследованы карбоксоониевые производные на основе *арахно*-боранов. Например, взаимодействие солей аниона $B_3H_8^-$ с карбоновыми кислотами в присутствии I_2 или $AlCl_3$ приводит к замещению двух атомов водорода и образованию бициклической цвиттер-ионной структуры $[B_3H_6O_2CR]^0$ [36]. Кроме того, было обнаружено, что продукты вида $[B_3H_6O_2CR]^0$ могут быть получены взаимодействием тетраборана(10) B_4H_{10} с карбоновыми кислотами. Для карборановых систем также известны подобные дизамещенные карбоксоониевые производные. Так, взаимодействие *бис*-дикарболлида кобальта с уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты приводит к образованию продукта, в котором карбоксоониевый фрагмент соединяет два карборановых лиганда [37]. Другой подход основан на модификации уже введенных в карборановый остов заместителей (гидроксигрупп) с помощью того же уксусного ангидрида.

Для *клозо*-систем долгое время были известны только карбоксоониевые производные *клозо*-декаборатного аниона $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$ с алифатическими кислотами CH_3COOH и C_2H_5COOH [38–40]. Позднее в работах [41, 42] были получены производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов на основе бензойной кислоты $[B_nH_{n-2}O_2CC_6H_5]^-$, где $n = 10, 12$.

Целью настоящей работы является получение карбоксоониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих в качестве экзополэдрического заместителя фрагмент ароматических кислот общего вида RC_6H_4COOH ($R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$). Выполнение данной задачи позволит показать универсальность ранее предложенных методов по получению целевых производных, а также расширит ряд известных карбоксоониевых производных, что даст воз-

можность варьировать соотношение структура–свойство для замещенных *клозо*-боратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H , ^{11}B и ^{13}C исследуемых веществ в CD_3CN или CD_2Cl_2 регистрировали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан и эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в подходящем растворителе записывали на спектрометре Lcms-It-ToF (Shimadzu). Масс-спектры регистрировали в режиме непосредственного введения. Ширина спектрального окна m/z составляла от 100 до 1000 Да, напряжение детектора – 1.55 кВ, скорость распыления – 1.50 л/мин, напряжение ЭСИ – 4.50 кВ.

Рентгеноструктурный анализ. Набор дифракционных отражений для кристалла $((n-C_4H_9)_4N)[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4-C_6H_5]$ получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture (λMoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [43]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [44]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U_{изо} = 1.2U_{экв}$ соответствующего неводородного атома CH -, CH_2 - и BH -групп и $1.5U_{изо}$ для CH_3 -групп.

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [45]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [46].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2349628).

Синтез $((n-C_4H_9)_4N)[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4-F]$.
Методика А. $((n-C_4H_9)_4N)[B_{10}H_{11}]$ (0.2 г, 0.55

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения для структуры $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]$

Соединение	$((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]$
Брутто-формула	$\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{B}_{10}\text{NO}_2$
<i>M</i>	555.82
<i>T</i> , К	150.00
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.7628(10)
<i>b</i> , Å	12.2219(13)
<i>c</i> , Å	14.3899(16)
α , град	101.075(7)
β , град	94.215(7)
γ , град	94.985(7)
<i>V</i> , Å ³	1671.5(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.104
μ , мм ⁻¹	0.459
<i>F</i> (000)	600.0
Излучение	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178$ Å)
Интервал углов 2θ , град	6.286–133.418
Собрано отражений	16015
Число независимых отражений	5867 [$R_{\text{int}} = 0.0825$]
GooF	1.064
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> _o	<i>R</i> ₁ = 0.0802, <i>wR</i> ₂ = 0.2204
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.1161, <i>wR</i> ₂ = 0.2462
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	2.91/–2.46

ммоль) и $\text{FC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.387 г, 2.8 ммоль) растворяли в CH_2Cl_2 (10 мл). Полученную смесь нагревали в атмосфере аргона при кипении в течение 12 ч. По окончании реакции растворитель упаривали в вакууме роторного насоса, а остаток промывали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2×10 мл). Затем продукт нагревали при 100°C в течение 4 ч в вакуумном сушильном шкафу. Целевое вещество очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя хлороформом CHCl_3 . Выход 0.160 г (58%).

Методика В. $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (0.2 г, 0.55 ммоль) и $\text{FC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.387 г, 2.8 ммоль) растворяли в CH_2Cl_2 (10 мл). Полученную смесь нагревали в автоклаве при температуре 75°C в течение 5 ч. По окончании реакции растворитель упаривали в вакууме роторного насоса. Остаток промывали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2×10 мл) и очищали методом колоночной хроматографии на

силикагеле, элюируя хлороформом CHCl_3 . Выход 0.151 г (55%).

Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м.д.): 8.05 (м. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-F}$), 7.22 (м. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-F}$), 3.05 (т. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.56 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.32 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 0.93 (т. 12H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$); спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): –0.1 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$), –7.0 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$), –17.4 (с. $4\text{B}_{\text{ам}}$), –29.8 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$); спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): 183.4 ($\text{O}_2\text{C}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)$), 169.4, 165.9, 134.1, 133.9, 121.0, 116.8, 116.5 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-F}$), 58.3 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 23.3 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 19.4 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 12.8 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$). MS (ESI) $m/z = 255.1834$ ($[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{F}]$). Для $\{[\text{A}]^-\}$ рассчитано 255.1828.

$((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]$ получали по аналогичным методикам. Для двух описанных методов получения целевого производного использовали $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (0.2 г, 0.55 ммоль) и $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.376 г, 2.8 ммоль). **Методика А:** выход 0.194 г (71%). **Методика В:** выход 0.186 г (68%).

Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м.д.): 7.86 (д. 2H, $\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 7.31 (д. 2H, $\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 3.05 (т. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 2.38 (с. 3H, $\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 1.56 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.32 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 0.93 (т. 12H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$); спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): –0.1 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$), –6.9 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$), –17.4 (с. $4\text{B}_{\text{ам}}$), –29.6 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$); спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): 184.5 ($\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 148.6, 130.8, 129.9, 121.7 ($\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 58.3 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 23.3 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 21.1 ($\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 19.4 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 12.8 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$). MS (ESI) $m/z = 252.2085$ ($[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$). Для $\{[\text{A}]^-\}$ рассчитано 252.2080.

$((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7]$ получали по аналогичным методикам. Для двух описанных методов получения целевого производного использовали $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (0.2 г, 0.55 ммоль) и $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.454 г, 2.8 ммоль). **Методика А:** выход 0.211 г (73%). **Методика В:** выход 0.199 г (69%).

Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 7.91 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.30 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.17 (т. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 2.67 (т. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.71–1.60 (м. 10H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N} + \text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.47 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.04 (т. 12H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 0.93 (т. 3H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): –0.2 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$), –7.0 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$), –17.5 (с. $4\text{B}_{\text{ам}}$), –29.8 (с. $2\text{B}_{\text{ам}}$); спектр

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 184.4 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 152.6, 130.9, 129.1, 122.3 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 58.9 ($(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 38.2 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.0 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.9 ($(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 19.7 ($(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 13.4 ($((n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} + \text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$). MS (ESI) $m/z = 279.2387$ ($[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7]^-$). Для $\{[\text{A}]^-\}$ рассчитано 279.2394.

Синтез $((n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6-\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5]^-$. Методика А. К раствору $((n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ (0.2 г, 0.55 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавляли $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.274 г, 1.4 ммоль). Полученную суспензию нагревали в атмосфере аргона при кипении в течение 12 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, а затем отфильтровывали от нерастворившегося остатка кислоты. Фильтрат упаривали в вакууме роторного насоса, затем промывали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2×10 мл). Полученный продукт нагревали при 100°C в течение 4 ч в вакуумном сушильном шкафу. Целевое вещество очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя хлороформом CHCl_3 . Выход 0.157 г (51%).

Методика В. К раствору $((n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ (0.2 г, 0.55 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавляли $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.274 г, 1.4 ммоль). Полученную суспензию нагревали в автоклаве при 75°C в течение 5 ч. По окончании реакции растворитель упаривали в вакууме роторного насоса. Остаток промывали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2×10 мл) и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя хлороформом CHCl_3 . Выход 0.154 г (50%).

Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м.д.): 8.05 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.76 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.67 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.51–7.40 (м. 3H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$), 3.05 (т. 8H, $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.57

(м. 8H, $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.32 (м. 8H, $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 0.94 (т. 12H, $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$); спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): -0.2 (с. $2\text{B}_{\text{зам}}$), -7.1 (с. $2\text{B}_{\text{ап}}$), -17.6 (с. $4\text{B}_{\text{экв}}$), -29.9 (с. $2\text{B}_{\text{экв}}$); спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): 184.3 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$), 148.6, 138.7, 131.3, 129.2, 129.1, 127.6, 127.3, 123.1 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$), 58.3 ($(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 23.3 ($(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 19.3 ($(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 12.8 ($(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$). MS (ESI) $m/z = 313.2247$ ($[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5]^-$). Для $\{[\text{A}]^-\}$ рассчитано 313.2238.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез карбоксоновых производных проводили по ранее предложенной методике [41]. В качестве стартового реагента использовали протонированный аналог *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ (схема 1). Ароматические карбоновые кислоты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $\text{R} = \text{F}$, CH_3 , C_3H_7 , C_6H_5 использовали в качестве органических субстратов. Растворителем служил дихлорметан, так как он обладает низкой нуклеофильностью и в процессе реакции не взаимодействует с кластерным субстратом.

Ранее было показано, что процесс образования целевых дизамещенных карбоксоновых производных имеет ступенчатый характер [40, 41]. На первой стадии процесса образуются монозамещенные производные общего вида $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{OH})\text{R})]^-$. По данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии, процесс образования монозамещенного производного происходит за 12 ч при температуре кипения дихлорметана. В спектре реакционной смеси исчезают сигналы, характерные для аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$, и появляются сигналы от монозамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона. Так, в спектре присутствует сигнал от атома бора в апикальной позиции B10 при 1.4 м.д., уширенный сигнал от апикальной

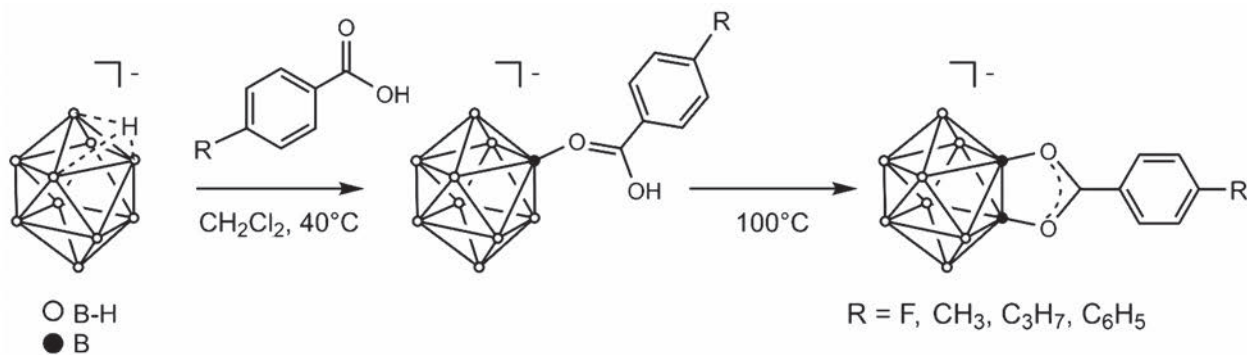


Схема 1. Получение карбоксоновых производных *клозо*-декаборатного аниона $[2,6-\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}]^-$

позиции В1 при -3.9 м.д. Данное уширение возникает в результате образования диводородной связи между экзополіэдрическим атомом водорода, связанным с апикальным атомом бора, и протоном гидроксильной группы заместителя. Сигнал от замещенной позиции присутствует при -8.6 м.д. Сигналы от экваториальных атомов бора проявляются при -24.5 и -30.5 м.д.

После образования монозамещенного производного дихлорметан упаривали, а полученную реакционную массу дополнительно нагревали при температуре $100\text{--}105^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. В результате происходил процесс внутримолекулярной циклизации с образованием дизамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона. Альтернативным подходом по получению дизамещенных производных является взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами в среде дихлорметана в автоклаве. Использование автоклава позволяет существенно увеличить температуру реакционной смеси и получить целевое производное в одну стадию без выделения промежуточного монозамещенного продукта. Еще одним преимуществом автоклава является существенное уменьшение общего времени синтеза целевых производных. При использовании данного метода весь процесс завершается за 5 ч. Как и в случае ранее исследованных систем, спектр ЯМР ^{11}B аниона $[\text{2,6-}\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^-$ содержит четыре сигнала: сигнал от двух эквивалентных замещенных позиций при -1.5 м.д., сигнал от двух апикальных атомов бора при -8.2 м.д., сигнал от двух экваториальных атомов В3, В9 при -18.9 м.д. и сигнал от четырех экваториальных атомов в позициях 4, 5, 7, 8 при -31.4 м.д.

Структура карбоксониевого производного $[\text{2,6-}\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]^-$ была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Длины связей внутри экзополіэдрического кольца $\text{B}_2\text{O}_2\text{C}$ незначительно отличаются от длин в аналогичных карбоксониевых производных $[\text{2,6-}\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5]^-$ [41] и $[\text{1,2-}\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5]^-$ [42]. Расстояние между замещенными атомами бора В2 и В6 составляет 1.749 Å. Длина связи В–О лежит в диапазоне $1.498\text{--}1.510$ Å, а связи С–О – в диапазоне $1.272\text{--}1.291$ Å. Конформация кольца $\text{B}_2\text{O}_2\text{C}$ близка к планарной: торсионный угол О–В–В–О равен -8.0° , а углы С–О–В–В лежат в диапазоне $6.7^\circ\text{--}7.5^\circ$.

Согласно РСА, в кристаллической структуре бифенил-4-карбоновой кислоты наблюдается

скручивание фенильных колец относительно друг друга под углом $32.0^\circ\text{--}34.6^\circ$ [47]. В случае исследуемого карбоксониевого производного кольца бифенильного фрагмента находятся в одной плоскости (торсионные углы лежат в диапазоне $-0.3^\circ\text{--}1.0^\circ$). Этот феномен, по всей видимости, связан с образованием карбокатионного центра при присоединении кислоты к борному остову. При планарной конформации оба фенильных кольца могут действовать как мезомерные доноры, в результате чего положительный заряд делокализован по большему количеству атомов.

За счет плоских ароматических заместителей анионы $[\text{2,6-}\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]^-$ образуют димерные структуры. Однако бифенильные фрагменты двух анионов принимают не заслоненную конформацию, а сдвинуты относительно друг друга как вдоль оси, проходящей через связь фенил–фенил, так и вдоль оси, перпендикулярной ей (рис. 1а). Расстояния бифенил–бифенил находятся в диапазоне $3.536\text{--}3.606$ Å (рис. 1б).

Ранее в работе [48] с помощью расчетов по теории функционала плотности теоретически была показана возможность образования тризамещенного производного. В настоящей работе экспериментально проверена возможность образования тризамещенных *клозо*-декаборатов (схема 2). Для этого сначала исследовали процесс протонирования карбоксониевых производных. Протонированные системы общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}(\text{H}^{\text{fac}})]^0$ являются ключевыми интермедиатами в образовании тризамещенных продуктов. Эти системы способны элиминировать молекулу водорода с образованием интермедиатов, содержащих атом бора с вакантной орбиталью. Далее происходит атака нуклеофила по данному атому бора с образованием целевого тризамещенного производного. В качестве протонирующего агента использовали трифторметансульфоновую кислоту $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Процесс протонирования проходил в среде дихлорметана при комнатной температуре. Ранее было показано, что оптимальным является использование избытка трифторметансульфоновой кислоты в количестве 5 экв. В настоящей работе также использовали аналогичное соотношение кластерного аниона и электрофильного индуктора. Спектр протонированного производного $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{H}^{\text{fac}})]^0$ идентичен спектру $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCCH}_3(\text{H}^{\text{fac}})]^0$. Так, при 20.3 м.д. присутствует сигнал от апикальной позиции, не

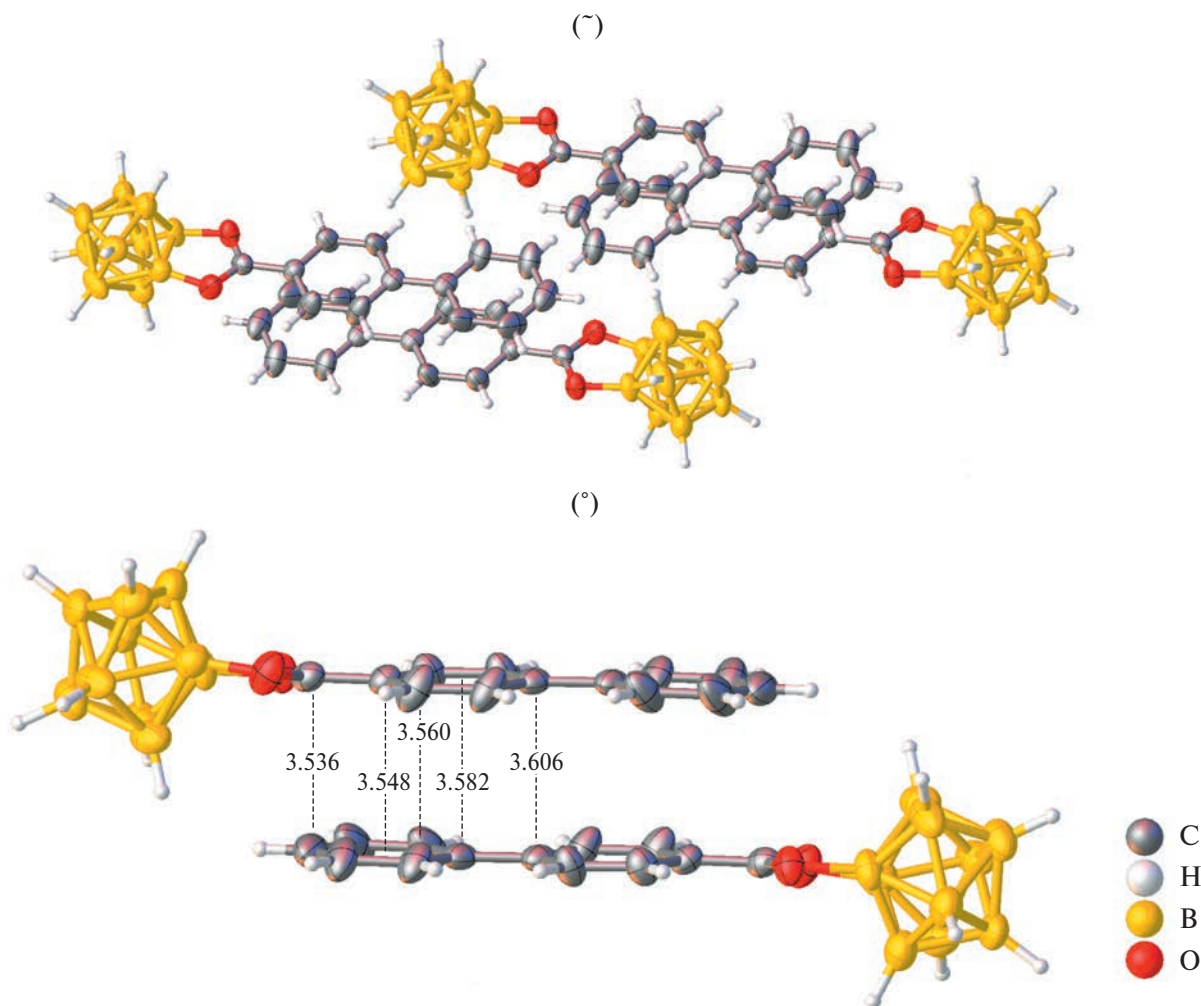


Рис. 1. Упаковка анионов в кристаллической структуре $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]$, тетрабутиламмониевые катионы не показаны для ясности (а). Межплоскостные расстояния (в Å) между фенильными кольцами в анионных димерах (б)

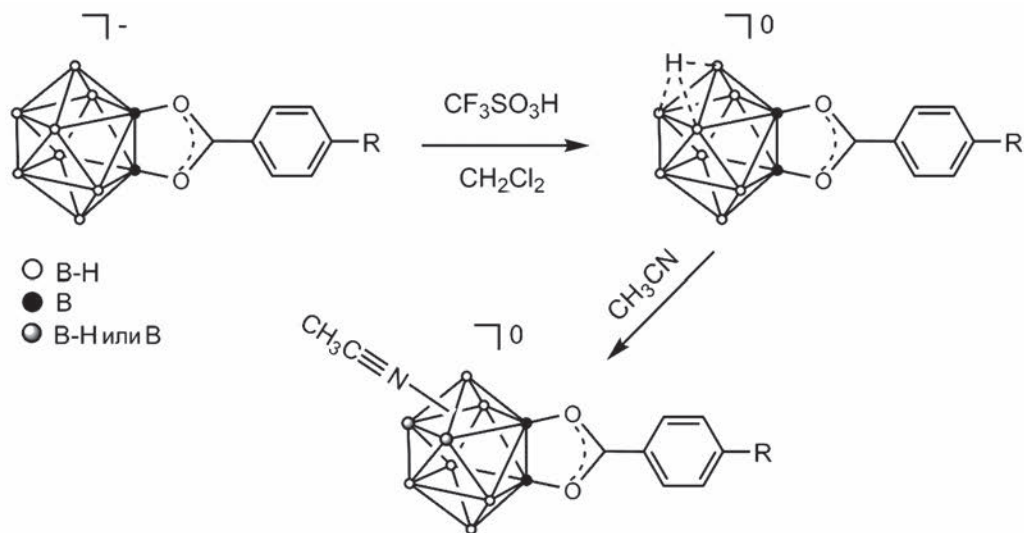


Схема 2. Получение тризамещенных производных κcloso -декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}(\text{NCCH}_3)]^0$

связанный с дополнительным протоном. Противоположный апикальный атом В1, связанный с протоном, наоборот, сдвигается в область сильного поля, и его сигнал находится при -26.9 м.д. При 2.5 и 1.0 м.д. присутствуют сигналы от двух неэквивалентных замещенных позиций. Соотнесение сигналов оставшихся вершин борного кластера следующее: -14.7 м.д. (В4, В5); -17.2 и -19.0 м.д. (В3 и В7 соответственно); -23.6 и -24.9 м.д. (В9 и В8 соответственно).

Далее к дихлорметановому раствору, содержащему протонированный анион $[B_{10}H_8O_2CC_6H_4R(H^{fac})]^{0-}$, где $R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$, добавляли ацетонитрил (0.1 мл). Полученную смесь выдерживали в течение 15 мин при комнатной температуре. По данным ^{11}B ЯМР-спектра, исчезают сигналы, относящиеся к протонированному аниону $[B_{10}H_8O_2CC_6H_4R(H^{fac})]^{0-}$. Так, в спектре ^{11}B — 1H присутствуют следующие сигналы: сигнал от замещенных позиций, соответствующих карбоксониевому заместителю, при 0.5 м.д, сигналы при -4.7 и -6.2 м.д. от двух неэквивалентных апикальных позиций, сигнал от экваториального атома бора при -18.1 м.д., сигнал от позиции, связанной с нитрилиевым заместителем, при -23.5 м.д., и группа сигналов от экваториальных атомов бора при -28.3 , -29.6 и -30.5 м.д. Появление сигнала от атома бора, связанного с нитрилиевым заместителем, позволяет сделать вывод об образовании тризамещенного производного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены карбоксониевые производные *клозо*-декаборатного аниона $[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4R]^{-}$, где $R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$, на основе ароматических карбоновых кислот. Установлено, что процесс образования данных соединений имеет ступенчатый характер и протекает через образование монозамещенного карбоксониевого производного. Дизамещенные карбоксониевые производные могут протонироваться под действием трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H с образованием нейтрального комплекса $[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4R(H^{fac})]^{0-}$. Показано, что данный комплекс может являться ключевым синтоном к получению тризамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих экзополэдрический карбоксониевый заместитель.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (22-73-00201).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hargittai I., Schultz G., Tremmel J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 9. P. 2895. <https://doi.org/10.1021/ja00347a061>
2. Moss R.A. // J. Org. Chem. 2017. V. 82. № 5. P. 2307. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02876>
3. Schneider H. // J. Phys. Org. Chem. 2018. V. 31. № 7. <https://doi.org/10.1002/poc.3846>
4. Prakash G.K.S. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 10. P. 3661. <https://doi.org/10.1021/jo052657e>
5. Takami M., Ohshima Y., Yamamoto S. et al. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1988. V. 86. P. 1. <https://doi.org/10.1039/dc9888600001>
6. Grommet A.B., Feller M., Klajn R. // Nat. Nanotechnol. 2020. V. 15. № 4. P. 256. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0652-2>
7. Wiedemann S.H., Kang D.-H., Bergman R.G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 15. P. 4666. <https://doi.org/10.1021/ja0682428>
8. Vasilyev A.V. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 3. P. 187. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n03ABEH004345>
9. McClelland R.A. // Org. React. Mech. Ser. 2010. P. 203. <https://doi.org/10.1002/9780470669587.ch7>
10. Moss R.A. // J. Phys. Org. Chem. 2014. V. 27. № 5. P. 374. <https://doi.org/10.1002/poc.3290>
11. Lu M., Allemann O., Xu J. et al. // Org. Chem. Front. 2019. V. 6. № 15. P. 2640. <https://doi.org/10.1039/C9QO00633H>
12. McNamee R.E., Frank N., Christensen K.E. et al. // Sci. Adv. 2024. V. 10. № 2. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adj9695>

13. Borch R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 19. P. 5303.
<https://doi.org/10.1021/ja01021a062>
14. Wagen C.C., Jacobsen E.N. // Org. Lett. 2022. V. 24. № 48. P. 8826.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c03622>
15. Qiu L., Su M., Wen Z. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019. № 18. P. 2914.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201900338>
16. Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J. // Science. 1979. V. 206. № 4414. P. 13.
<https://doi.org/10.1126/science.206.4414.13>
17. Prakash G.K.S., Bae C., Rasul G. et al. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. № 4. P. 1297.
<https://doi.org/10.1021/jo0109974>
18. Laali K.K., Okazaki T., Hansen P.E. // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 12. P. 3816.
<https://doi.org/10.1021/jo0001939>
19. Olah G.A., Burrichter A., Rasul G. et al. // J. Org. Chem. 1996. V. 61. № 6. P. 1934.
<https://doi.org/10.1021/jo9516493>
20. Beringer F., Galton S. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. № 8. P. 2630.
<https://doi.org/10.1021/jo01283a602>
21. Mezheritskaya L.V., Dorofeenko G.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 1975. V. 11. № 7. P. 761.
<https://doi.org/10.1007/BF00497290>
22. Paulsen H., Höhne H., Durette P.L. // Chem. Ber. 1976. V. 109. № 2. P. 597.
<https://doi.org/10.1002/cber.19761090222>
23. Paulsen H., Dammeyer R. // Chem. Ber. 1973. V. 106. № 7. P. 2324.
<https://doi.org/10.1002/cber.19731060729>
24. Devillard M., Regnier V., Pecaut J. et al. // Org. Chem. Front. 2019. V. 6. № 18. P. 3184.
<https://doi.org/10.1039/C9QO00298G>
25. Hansmann M.M., Melen R.L., Rominger F. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 55. P. 7243.
<https://doi.org/10.1039/C4CC01370K>
26. Stogniy M.Y., Anufriev S.A., Sivaev I.B. // Inorganics. 2023. V. 11. № 2. P. 72.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11020072>
27. Stogniy M.Y., Anufriev S.A., Bogdanova E.V. et al. // Dalton Trans. 2024. V. 53. № 7. P. 3363.
<https://doi.org/10.1039/D3DT03549B>
28. Zhao X., Yang Z., Chen H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
29. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. P. 983.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
30. Šícha V., Plešek J., Kvičalová M. et al. // Dalton Trans. 2009. № 5. P. 851.
<https://doi.org/10.1039/B814941K>
31. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. № 8. P. 977.
<https://doi.org/10.1039/b715363e>
32. Las'kova Y.N., Serdyukov A.A., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 621.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600612>
33. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
34. Mahfouz N., Ghaida F.A., El Hajj Z. et al. // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 21.
<https://doi.org/10.1002/slct.202200770>
35. Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 12.
<https://doi.org/10.3390/molecules26123754>
36. Binder H., Brellochs B., Frei B. et al. // Chem. Ber. 1989. V. 122. № 6. P. 1049.
<https://doi.org/10.1002/cber.19891220606>
37. Plešek J., Grüner B., Báča J. et al. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 649. № 2. P. 181.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01115-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01115-4)
38. Safronova E.F., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2013. V. 452. № 2.
<https://doi.org/10.1134/S0012500813110013>
39. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1247.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110047>
40. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Y. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 28.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
41. Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Novikov A.S. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 4.
<https://doi.org/10.3390/molecules28041757>
42. Kolbunova A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // New J. Chem. 2024.
<https://doi.org/10.1039/d4nj01048e>
43. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
44. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
45. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
46. 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>
47. Imai Y., Kamon K., Tajima N. et al. // J. Lumin. 2010. V. 130. № 6. P. 954.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.01.004>
48. Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Novikov A.S. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. № 5.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11050201>

**CARBOXONIUM DERIVATIVES OF *closo*-DECABORATE ANION
[2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄R][−] BASED ON AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS:
SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

**A. V. Kolbunova^a, I. N. Klyukin^{a,*}, A. S. Kubasov^a, N. A. Selivanov^a, A. Yu. Bykov^a, A. P. Zhdanov^a,
K. Yu. Zhizhin^a, N. T. Kuznetsov^a**

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

^{*}*e-mail: klukinil@igic.ras.ru*

The series of carboxonium derivatives of the *closo*-decaborate anion of the general form [2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄R][−], R=F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅ was obtained. To obtain the target systems, the interaction of the [B₁₀H₁₁][−] anion with aromatic carboxylic acids was used. This process took place in two stages through the formation of a monosubstituted derivative of the general form [2-B₁₀H₉OC(OH)C₆H₄R][−], R=F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅, followed by intramolecular cyclization, leading to the formation of the target disubstituted carboxonium derivatives. The structure of the [2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄-C₆H₅] anion was confirmed by X-ray diffraction analysis. The resulting carboxonium derivatives are capable of protonation to form neutral systems of the general form [2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄R(H^{fac})]⁰, R=F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅. When a protonated carboxonium derivative of acetonitrile is added to a solution, a trisubstituted derivative of the general form [B₁₀H₇O₂CC₆H₄R(NCCH₃)]⁰ is formed.

Keywords: *closo*-borates, carboxonium derivatives, boron clusters

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФТОРИДОВ СО СТРУКТУРОЙ КУБИЧЕСКОГО ПИРОХЛОРА, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

© 2024 г. Н. М. Хайдуков^а, М. Н. Бреховских^{а, *},
Н. Ю. Кирикова^б, В. А. Кондратюк^б, В. Н. Махов^б^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^бФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53,
Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 24.05.2024 г.

Высокотемпературным твердофазным синтезом получены керамические образцы многокомпонентных фторидов $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ со структурой кубического пироксала, легированных ионами европия. Сравнение рентгенограмм полученных соединений показало, что для фторида $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ получена новая полиморфная модификация со структурой кубического пироксала, отличная от описанной в литературе фазы этого соединения с ромбоэдрической структурой. Добавление фторида $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ перед последним отжигом обеспечивает восстановительные условия для стабилизации ионов европия исключительно в валентном состоянии $2+$. Ионы Eu^{2+} в синтезированных фторидных матрицах испускают люминесценцию с пиком полосы около 395 нм, обусловленную межконфигурационными переходами $4f^65d-4f^7$. В данных матрицах ионы Eu^{2+} образуют оптические центры преимущественно одного типа, что обеспечивает достаточно узкую ширину полосы $4f^65d-4f^7$ -люминесценции (~30 нм). Ионы Eu^{2+} в синтезированных керамиках испускают также линейчатую люминесценцию с основной линией при ~362 нм, связанную с внутриконфигурационными переходами $4f^7-4f^7$ из нижайшего возбужденного состояния ${}^6\text{P}_{7/2}$ в основное состояние ${}^8\text{S}_{7/2}$. Синтезированные керамики демонстрируют достаточно высокую температурную стабильность $4f^65d-4f^7$ -люминесценции ионов Eu^{2+} с температурами термического тушения $T_{1/2} = 504$ и 543 К для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %) соответственно. Это свойство может представлять интерес для практического применения указанных люминофоров. Дополнительный отжиг керамик в атмосфере аргона с добавлением NaHF_2 вместо $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ приводит к частичной конверсии ионов европия из двухвалентного состояния в трехвалентное. Как результат, в красной области спектра появляется серия узких линий люминесценции, обусловленных внутриконфигурационными переходами $4f^6-4f^6$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$) в ионах Eu^{3+} .

Ключевые слова: керамика, люминесценция, структура пироксала, ионы европия**DOI:** 10.31857/S0044457X24090057, **EDN:** JSYFOA

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что люминофорные белые светодиодные лампы уже практически вытеснили источники света других типов почти во всех сферах человеческой деятельности, в частности в бытовом освещении, во многих лабораториях продолжается поиск и исследование новых эффективных и термически стабильных люминофоров для светодиодных источников белого света. В частности, для достижения более высоких значений индекса цветопередачи и световой эффективности светодиодных источников

света большое внимание уделяется разработке новых эффективных узкополосных люминофоров, излучающих свет с различной длиной волны в видимой области спектра на межконфигурационных переходах $4f^{n-1}5d-4f^n$ в редкоземельных ионах (РЗИ) [1, 2]. Для получения таких люминофоров с узкополосной люминесценцией с шириной на полувысоте (FWHM) ≤ 30 нм должно выполняться очевидное условие, а именно — легирующий оптически активный ион создает в матрице люминофора только один тип люминесцентных центров. Данное свойство

реализуется в том случае, если легирующие ионы занимают только одну кристаллографическую позицию в структуре матрицы люминофора или больше, чем одну позицию, но координационные полиэдры этих позиций являются практически идентичными [3]. В частности, предполагается, что для разработки узкополосных люминофоров, содержащих ионы Eu^{2+} , следует использовать соединения, в структуре которых ионы европия занимают координационный полиэдр в виде куба [3, 4].

Среди потенциальных кандидатов на роль узкополосных люминофоров практически не исследован целый класс многокомпонентных фторидных соединений, имеющих структуру кубического пироклора. В кристаллической структуре кубического пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) катионы А и В расположены на двух различных катионных позициях. Более крупный катион А с 8-кратной (искаженный куб) координацией анионами Х занимает позицию 16d, а меньший катион В с 6-кратной октаэдрической координацией анионами располагается на позиции 16c [5]. Известно множество работ, посвященных исследованию кристаллических структур и оптических свойств оксидных пироклоров $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, в частности, легированных РЗИ (например, обзор [5] и ссылки [6–9]). Однако практически нет работ по исследованию люминесцентных свойств фторидных соединений со структурой кубического пироклора, легированных РЗИ.

В отличие от оксидов со структурой пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, для поддержания баланса заряда и стабилизации кристаллической структуры фторидные материалы со структурой пироклора должны иметь более сложный состав, содержащий по меньшей мере три различных катиона, имеющих разное валентное состояние, и их общая формула может быть представлена как $\text{A}^{1+}\text{A}'^{2+}\text{B}^{2+}_2\text{F}_7$. В такой структуре катионы А и А' случайным образом занимают катионные узлы с 8-кратной координацией ионами F^- . Кристаллическая структура более 10 таких фторидов со структурой кубического пироклора была исследована в ряде работ, ссылки на большинство из них можно найти в работе [10]. Потенциально уникальная кристаллическая структура пироклора позволяет создавать очень широкий спектр соединений путем варьирования химических элементов в позициях А, В и Х. В частности, могут быть получены более сложные фторидные

пироклоры, содержащие четыре различных катиона, химическая формула которых может быть представлена в виде $\text{A}_3^{1+}\text{A}'^{2+}\text{B}_3^{2+}\text{B}'^{3+}\text{F}_{14}$. В таких структурах пары катионов А и А', а также В и В' случайным образом занимают катионные узлы с 8- и 6-кратной координацией ионами F^- соответственно.

В данной работе приведены результаты синтеза и исследования люминесцентных свойств двух многокомпонентных фторидов со структурой кубического пироклора, а именно: $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$, легированных ионами европия.

Цель настоящей работы – выяснение взаимосвязи между свойствами люминесценции ионов европия и химическим составом соединений в рамках структуры кубического пироклора, а также оценка использования подобных люминесцентных материалов как практических люминофоров. Авторам не известны публикации, где были бы приведены результаты спектроскопических исследований люминесценции РЗИ во фторидных матрицах со структурой кубического пироклора, кроме нашей работы [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы сложных фторидов $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ были получены методом высокотемпературных твердофазных реакций между фторидами NaHF_2 , CaF_2 , MgF_2 и AlF_3 (99.9%). Легированные европием образцы получали с использованием EuF_2 (99.99%). Фториды CaF_2 , MgF_2 и AlF_3 предварительно обрабатывали бифторидом аммония с целью их очистки от сорбированных примесей воды, кислорода и OH^- -групп. Для этого в платиновый тигель с крышкой помещали смеси из 90 мол. % CaF_2 или MgF_2 (AlF_3) и 10 мол. % NH_4HF_2 . Смеси нагревали до 400°C в токе аргона в трубчатой печи в течение 4 ч. Подвергнутые такой обработке фториды и NaHF_2 использовали для синтеза многокомпонентных фторидов.

Компоненты в стехиометрических соотношениях смешивали, растирали в агатовой ступке в сухом боксе в атмосфере аргона и прессовали в таблетки. Таблетки переносили в графитовые тигли объемом $\sim 18\text{ см}^3$ с крышками, на дно которых загружали 0.05 г гидрофторида аммония. Графитовые тигли помещали в корундовый тигель большего размера и засыпали древесным углем. Синтез проводили при заданных темпе-

ратурах в течение 4 или 8 ч. Температуру отжига последовательно увеличивали от 500°C. Были найдены оптимальные температуры отжига для получения однофазных образцов $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$, которые оказались в диапазоне 750–800°C. Для уменьшения примеси ионов кислорода обычно перед последним отжигом к образцам добавляли 2 мол. % $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали с помощью рентгенодифракционного анализа керамических образцов или их порошков. В случае появления в образцах примесных фаз дополнительно к кубической фазе пироклора в образцы добавляли соответствующие исходные реактивы с последующим отжигом.

При оптимальных температурах отжига были получены фториды $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$, легированные 1.0 и 0.5 ат. % Eu^{2+} соответственно относительно ионов Ca^{2+} . Отметим, что добавление фторида $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ перед последним отжигом создает в образцах восстановительные условия, необходимые для стабилизации ионов европия в валентном состоянии 2+. С другой стороны, были проведены исследования по отжигу образцов, содержащих только ионы Eu^{2+} , с добавлением NaHF_2 вместо $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ в корундовых тиглях в атмосфере аргона. В результате, как будет показано ниже, в образцах обнаруживаются ионы европия в валентных состояниях как 2+, так и 3+.

Рентгенодифракционный анализ выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в монокроматическом CuK_α -излучении. Рентгенограммы записывали в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$. Для идентификации синтезированных соединений и индентификации рентгенограмм использовали пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и базы данных COD и ICDD PDF-2.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) измеряли при комнатной температуре на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Минск). В приборе источником возбуждающего излучения служила импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics) с длительностью импульса несколько микросекунд, что позволяет исследовать кинетику люминесценции в субмиллисекундном диапазоне. Благодаря импульсному возбуждению в приборе реализован также режим измерения “спектров фосфоресценции”, когда люминесценция регистрируется с задержкой после возбуждающего импульса в течение

заданного временного интервала, длительность которого может варьировать. Такой режим измерений, аналогичный методике измерения спектров с временным разрешением, позволяет увеличить относительную интенсивность более медленной компоненты по отношению к более быстрой компоненте в измеряемых спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции.

Температурные зависимости спектров ФЛ синтезированных образцов исследовали на установке, в которой источником возбуждения служил светодиод с пиковой длиной волны излучения 260 нм и FWHM < 10 нм. При этом спектры ФЛ анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). Детектирование ФЛ осуществлялось с помощью ФЭУ-106. Спектральное разрешение при таких измерениях спектров ФЛ составляло 0.5 нм. Температура образца могла изменяться в диапазоне от температуры жидкого азота (~80 К) до ~500°C. Для низкотемпературных измерений использовали малогабаритный азотный криостат проливного типа специальной конструкции. Температуру образца контролировали с помощью калиброванного платинового термосопротивления PT100Ω. Для проверки точности измерений температурные зависимости исследовали как при повышении, так и при понижении температуры.

Кинетику затухания люминесценции в наносекундном диапазоне изучали на установке, оснащенной системой коррелированного по времени счета одиночных фотонов (PicoQuant), включающей в себя субнаносекундный импульсный светодиод PLS 290 (длительность импульса 900 пс, пиковая длина волны 295 нм, FWHM < 20 нм), управляемый контроллером PDL-800-B, детектор счета фотонов Hamamatsu PMA 182-N-M и компьютерную плату время-цифрового преобразователя TimeHarp 200 с PCI-интерфейсом. Длину волны детектируемой люминесценции выбирали с помощью интерференционных светофильтров. Максимальный временной диапазон, доступный для анализа кинетики люминесценции на данной установке, составляет ~300 нс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение кристаллической структуры

На рис. 1 приведены рентгенограммы, полученные для синтезированных фторидов

$\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$. Как было показано нами в работе [11], в экспериментах по синтезу получена новая полиморфная модификация фторида $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ со структурой кубического пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, параметр кубической решетки $a = 10.172 \text{ \AA}$). Ранее была изучена модификация данного фторида с ромбоэдрической структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$), производной от решетки кубического пирохлора [12]. В структуре кубического фторида $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ ионы Na^+ и Ca^{2+} находятся в окружении фторидных ионов, имеющем вид искаженного куба, а ионы Mg^{2+} и Al^{3+} создают октаэдрическое окружение. В данной структуре ионы Na^+ и Ca^{2+} случайным образом распределены по узлам типа "А" анало-

гично структуре исследованного ранее кубического пирохлора $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ [13], а ионы Mg^{2+} и Al^{3+} — по узлам типа "В" структуры пирохлора.

Рентгенограмма синтезированного нами фторида $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ индицируется в кубической сингонии с параметром решетки $a = 10.225 \text{ \AA}$, близким к полученному в [13]. На рис. 1в приведена рентгенограмма данного соединения, сгенерированная с помощью программы VESTA [14], с использованием структурных параметров для кубического $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$, приведенных в работе [13]. Видно полное соответствие рентгенограмм на рис. 1б и 1в, хотя на рентгенограмме синтезированной нами керамики присутствуют слабые рефлексы, принадлежащие примесной фазе.

Таким образом, оба синтезированных фторида относятся к семейству соединений со структурой кубического пирохлора. Отметим, что химическую формулу фторида $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ можно записать как $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{F}_{14}$, т.е. в виде, более похожем на формулу фторида $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$, и вполне очевидно, что структуры рентгенограмм этих двух фторидов идентичны, хотя отношение интенсивностей для рефлексов незначительно отличается.

Сравнивая ионные радиусы [15] Na^+ (КЧ = 8), Ca^{2+} (КЧ = 8), Mg^{2+} (КЧ = 6) и Al^{3+} (КЧ = 6), равные 1.18, 1.12, 0.72 и 0.535 $\text{\AA}$ соответственно, с ионными радиусами Eu^{2+} (1.25 $\text{\AA}$ для КЧ = 8 и 1.17 $\text{\AA}$ для КЧ = 6) и Eu^{3+} (1.066 $\text{\AA}$ для КЧ = 8 и 0.947 $\text{\AA}$ для КЧ = 6), можно сделать вывод, что легирующие ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} могут замещать в структуре фторидов $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ только ионы Na^+ и Ca^{2+} . Однако при легировании ионами Eu^{3+} необходима зарядовая компенсация, механизм которой может быть различным, что потенциально может привести к образованию нескольких Eu^{3+} -центров различного типа. При легировании данных соединений ионами Eu^{2+} отсутствуют структурные факторы, способные привести к образованию более чем одного типа Eu^{2+} -центров, поскольку в структуре кубического пирохлора имеется только одна кристаллографическая позиция, общая для Na^+ и Ca^{2+} (с КЧ = 8), на которую могут входить легирующие ионы Eu^{2+} .

Исследование люминесцентных свойств

Межконфигурационные $4f^65d-4f^7$ -переходы в Eu^{2+} . Ионы Eu^{2+} в синтезированных фторидных матрицах испускают люминесцентную

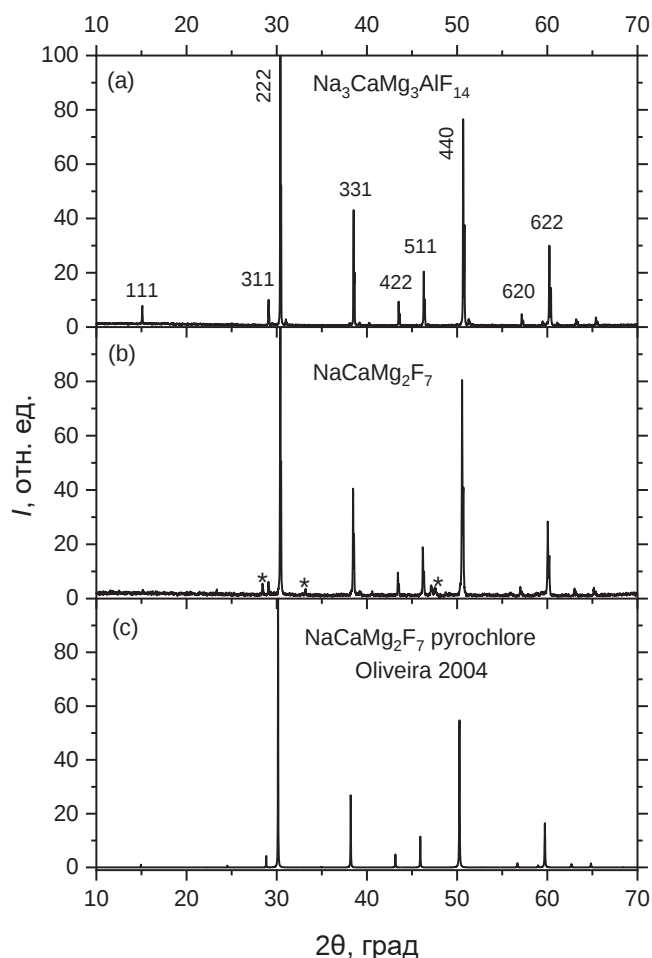


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных в настоящей работе фторидов $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ (а) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ (б), звездочками отмечены отражения, принадлежащие примесной фазе; рентгенограмма кубического пирохлора $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ (в), сгенерированная с помощью программы VESTA с использованием кристаллографических данных, приведенных в работе [13]. Рядом с пиками указаны индексы Миллера соответствующих плоскостей кристаллической решетки (hkl)

полосу, обусловленную межконфигурационными излучательными переходами с нижайшего уровня конфигурации $4f^65d$ на основной уровень $^8S_{7/2}$ конфигурации $4f^7$ с максимумом полосы при 395 нм (рис. 2). Поскольку легирование ионами Eu^{2+} не требует зарядовой компенсации, ионы Eu^{2+} образуют в данных матрицах оптические центры преимущественно одного типа, что обеспечивает достаточно узкую ширину полосы $4f^65d-4f^7$ (далее $5d-4f$) люминесценции: 29 и 32 нм (при комнатной температуре) соответственно. Спектр возбуждения $5d-4f$ -люминесценции имеет порог, соответствующий краю $4f^7-4f^65d$ -переходов, который составляет ~ 400 нм для обоих образцов. Спектры ВФЛ характеризуются двумя широкими полосами, отделенными друг от друга некоторым интервалом, что обусловлено расщеплением состояния $5d$ -электрона в кубическом кристаллическом поле на два состояния: $5d(e_g)$ (нижнее по энергии) и $5d(t_{2g})$. Аналогичная форма спектра возбуждения $5d-4f$ -люминесценции Eu^{2+}

наблюдается и в других матрицах с кубической симметрией, в частности в $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}(0.1\%)$ [11], где показано, что спектр поглощения данного кристалла повторяет по форме спектр ВФЛ. Сложная структура полос возбуждения, соответствующих переходу $4f^7-4f^65d$, возникает из-за дополнительного расщепления состояний возбужденной электронной конфигурации $4f^65d$ иона Eu^{2+} в результате электрон-электронного и спин-орбитального взаимодействия. Энергетическая ширина полос спектра ВФЛ приблизительно соответствует энергетическому диапазону расщепления на 7 подуровней 7F_j основной $4f^6$ -конфигурации $4f^65d$ -состояний иона Eu^{2+} [16]. Вибронная структура в спектрах ВФЛ, измеренных при комнатной температуре, не проявляется. Отметим, что помимо $5d-4f$ -люминесценции ионы Eu^{2+} в синтезированных фторидных матрицах испускают слабое (при комнатной температуре) линейчатое свечение, которое рассмотрено ниже.

Экспериментальные кривые затухания $5d-4f$ -люминесценции ионов Eu^{2+} , измеренные при комнатной температуре (рис. 3), хорошо моделируются одноэкспоненциальной функцией с временами затухания $\tau = 280 \pm 8$ и 315 ± 15 нс для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %) соответственно. Величины времен

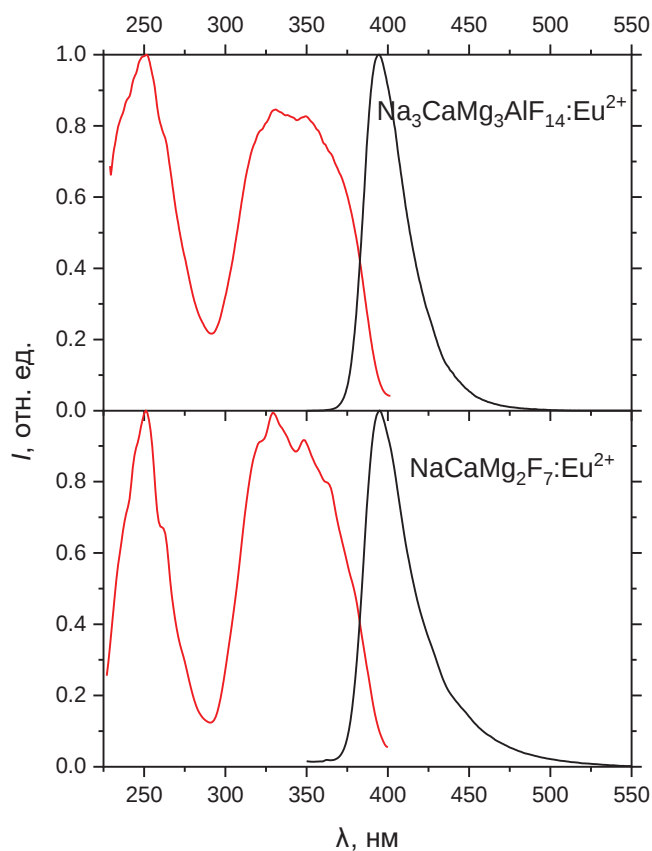


Рис. 2. Нормированные спектры ФЛ при возбуждении на длине волны 330 нм и спектры ВФЛ, регистрируемой на длине волны 420 нм, полученные при комнатной температуре для керамик $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %).

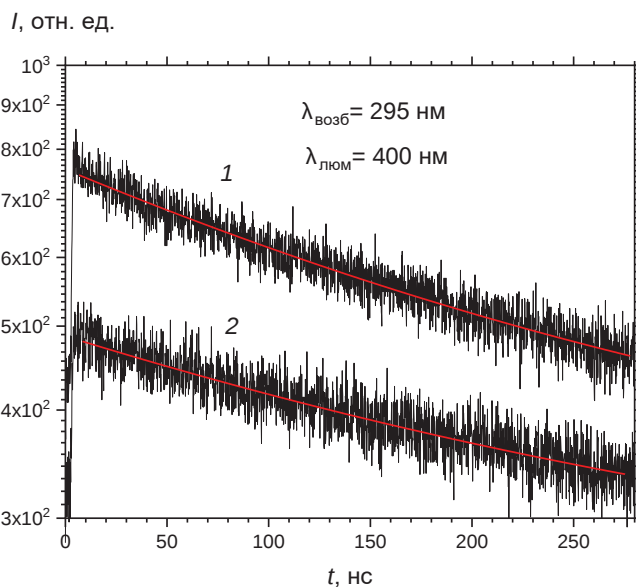


Рис. 3. Кривые затухания люминесценции, детектируемой через интерференционные светофильтры 400 нм при возбуждении на длине волны 295 нм при комнатной температуре для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (2) соответственно. Линиями показаны результаты моделирования полученных кривых одноэкспоненциальной функцией с временами распада 280 и 315 нс соответственно

затухания не изменяются при изменении детектируемой длины волны в районе максимума полосы люминесценции при использовании интерференционных светофильтров 400 или 420 нм.

Термическая стабильность 5d–4f-люминесценции ионов Eu^{2+} . Как и ожидалось, при повышении температуры наблюдается тушение 5d–4f-люминесценции ионов Eu^{2+} (рис. 4, 5) в результате ординарного механизма термостимулированных безызлучательных переходов через энергетический барьер (энергию активации) с излучающего уровня $4f^65d$ в основное состояние $^8S_{7/2}$. При этом синтезированные керамики, легированные Eu^{2+} , демонстрируют относительно высокую термическую стабильность люминесценции. Полученные температурные зависимости интенсивности 5d–4f-люминесценции Eu^{2+} в области $T > 295$ К хорошо описываются стандартной формулой для термически стимулированного тушения через энергетический барьер E_a (красные кривые на рис. 5):

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + B \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}, \quad (1)$$

где I_0 – максимальная интенсивность люминесценции, параметр B характеризует скорость тушения, k_B – постоянная Больцмана. Значения энергии активации E_a , полученные в результате моделирования этой функцией экспериментальных температурных зависимостей, составляют 0.38 и 0.63 мэВ для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ соответственно, а температуры термического тушения $T_{1/2}$, т.е. температура, при которой интенсивность люминесценции уменьшается в 2 раза от максимальной величины, равны 504 и 543 К. Значения параметра B , полученные в результате моделирования, заметно меньше ожидаемой “теоретической” величины $B = \tau \omega / 2\pi \sim 5 \times 10^6$. Данный факт указывает на более сложный механизм температурного

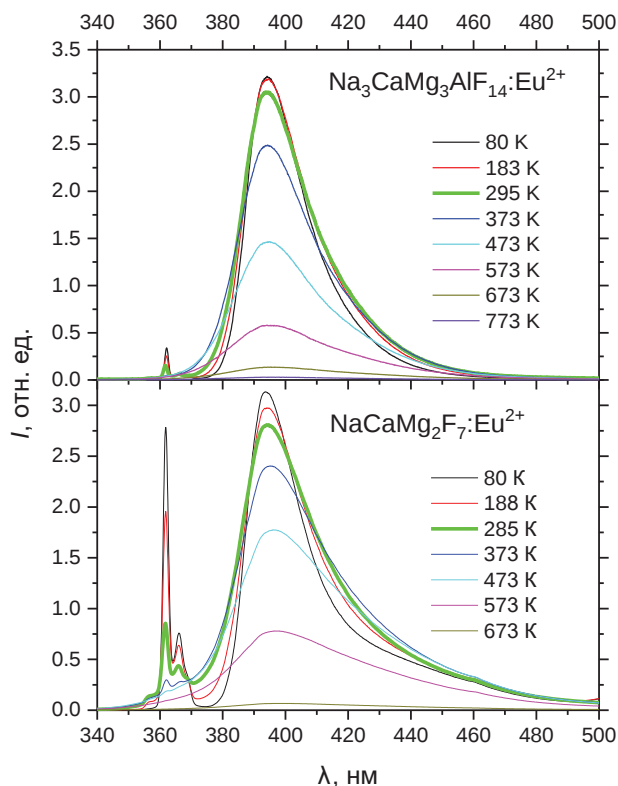


Рис. 4. Спектры ФЛ для образцов $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %) при различных температурах. Возбуждение на длине волны $\lambda = 260$ нм. Уширенной зеленой линией выделены спектры, измеренные при комнатной температуре

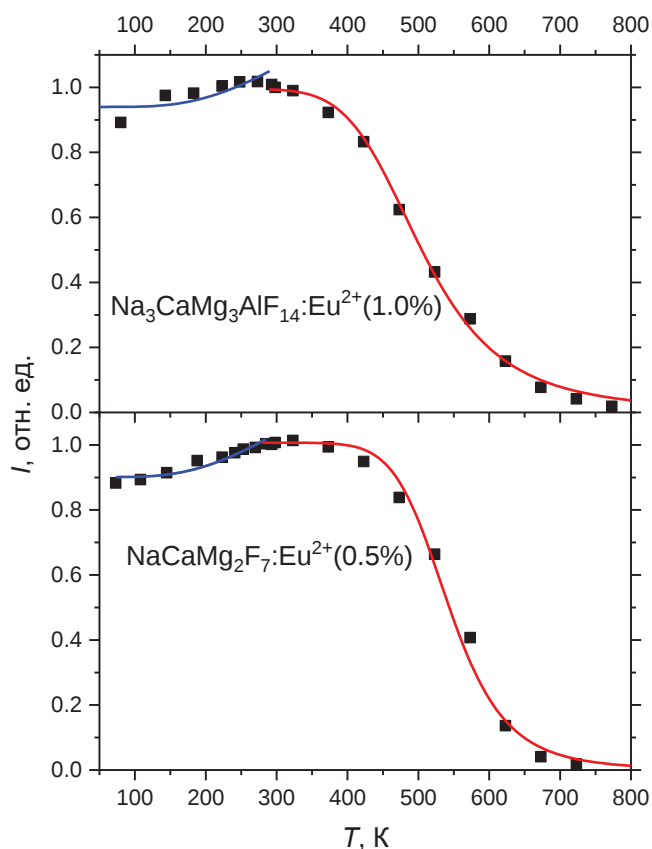


Рис. 5. Температурные зависимости интегральной (в спектральном диапазоне 340–500 нм) интенсивности люминесценции образцов $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %). Возбуждение на длине волны $\lambda = 260$ нм. Линиями показаны смоделированные температурные зависимости, полученные с помощью формулы (1) при $T > 295$ К и формулы (2) при $T < 295$ К

тушения, который может включать также тушение в результате ионизации $5d$ -электрона в зону проводимости.

Следует отметить, что при температуре ниже комнатной наблюдается некоторое увеличение интенсивности люминесценции с ростом температуры. Такое температурное поведение интегральной люминесценции связано с эффектом увеличения коэффициента поглощения излучения вследствие роста заселенности фононами колебательных уровней при повышении температуры (формула Бозе–Эйнштейна), что приводит к зависимости интенсивности люминесценции от температуры, описываемой выражением [17]:

$$I(T) = I_0 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right), \quad (2)$$

где I_0 – интенсивность при $T = 0$, ω – “эффективная” (усредненная) частота колебаний решетки. Экспериментальные зависимости интенсивности люминесценции при $T < 295$ К хорошо моделируются данной формулой (синие кривые на рис. 5) со значениями энергий фононов $\hbar\omega$, равными 584 (72 мэВ) и 556 см^{-1} (69 мэВ) для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ соответственно, что близко к предельной энергии оптических фононов, полученных в [13] для $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$. Сходные температурные зависимости интенсивности люминесценции Eu^{2+} наблюдаются для многих других люминофоров, легированных Eu^{2+} (см., например, обзор [18]).

Моделирование спектральной формы полосы $5d$ – $4f$ -люминесценции ионов Eu^{2+} . В экспериментальных спектрах $5d$ – $4f$ -люминесценции ионов Eu^{2+} в синтезированных фторидах не удается идентифицировать бесфононную линию (БФЛ), т.е. в этих системах реализуется случай достаточно сильного электрон-фононного взаимодействия. Спектральное положение БФЛ можно оценить, исходя из общего свойства симметрии форм полос люминесценции и возбуждения люминесценции, а именно: по точке пересечения нормированных спектров ФЛ и ФВЛ, что дает 383.5 (3.233 эВ) и 383 нм (3.237 эВ) для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %) соответственно. Удвоенная разность энергии между БФЛ и максимумом полосы люминесценции $4f^6 5d - 4f^7 (^8S_{7/2})$ дает величину стоксова сдвига (ΔS) 0.188 (1520 см^{-1}) и 0.189 мэВ (1523 см^{-1}) соответственно. В случае сильного

электрон-фононного взаимодействия выполняются соотношения [17]:

$$\Delta S = (2S - 1) \cdot \hbar\omega, \quad (3)$$

$$\Gamma(0) \cong 2.36 \hbar\omega S^{1/2}, \quad (4)$$

где S – параметр Хуанга–Риса, характеризующий силу электрон-фононного взаимодействия; $\hbar\omega$ – “эффективная” энергия фононов, участвующих во взаимодействии; $\Gamma(0)$ – FWHM для полосы люминесценции при нулевой температуре. Можно принять, что форма спектра ФЛ, измеренного при температуре жидкого азота, практически идентична форме спектра при нулевой температуре. Тогда, используя экспериментально полученные величины ΔS и $\Gamma(0)$, с помощью этих двух формул можно найти значения S и $\hbar\omega$. Полученные таким образом значения S и $\hbar\omega$ составляют 2.56 и 46 мэВ (371 см^{-1}) для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ и 2.67 и 44 мэВ (355 см^{-1}) для $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$, т.е. действительно здесь реализуется случай достаточно сильного электрон-фононного взаимодействия, а “эффективная” энергия фононов близка к средней энергии в фононном спектре, исследованном в [13] для фторида $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$. Используя полученные параметры S и $\hbar\omega$, низкотемпературные спектры $5d$ – $4f$ -люминесценции можно промоделировать стандартным выражением, включающим БФЛ и вибронные полосы [17]:

$$I(E) = I_0 \sum_n \frac{\exp(-S) S^n}{n} \delta(E_0 - n\hbar\omega - E). \quad (5)$$

Как видно из рис. 6, спектр ФЛ для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ удовлетворительно моделируется данной функцией при использовании параметров S и $\hbar\omega$, полученных из формул (3) и (4). Однако в спектре ФЛ для $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ достаточно хорошее соответствие с моделирующей функцией (5) наблюдается только для высокоэнергетической части спектра. Отметим, что лучшее совпадение расчетных и экспериментальных спектров получено при немного уменьшенных значениях $\hbar\omega$, как указано на рис. 6, и при некотором сдвиге положения БФЛ, что вполне ожидаемо с учетом принятых приближений. Таким образом, низкоэнергетическая часть спектра ФЛ для $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ не вписывается в данную модель. Это может означать, что в синтезированных керамиках присутствует некоторая доля Eu^{2+} -центров другого типа, у которых

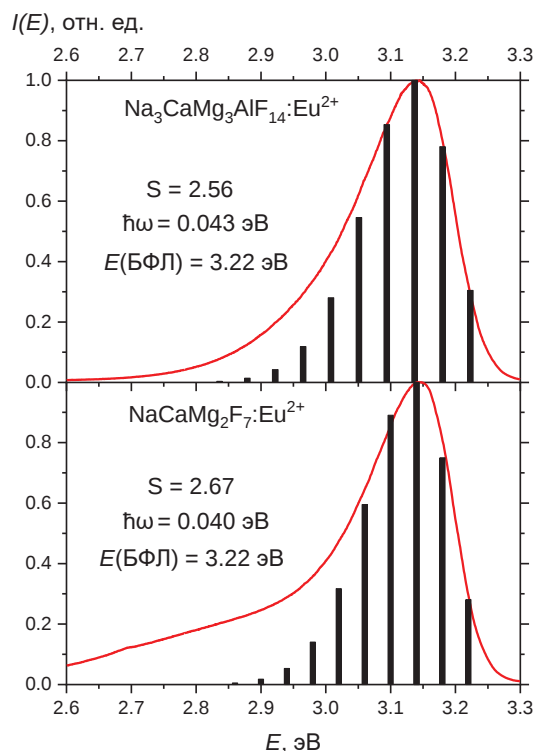


Рис. 6. Моделирование с помощью формулы (5) спектров $4f^65d-4f^7$ -люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %), полученных при температуре жидкого азота и возбуждении на длине волны 260 нм. Экспериментальные спектры $I(\lambda)$ преобразованы в масштаб “на единицу энергии фотонов” по формуле $I(E) = I(\lambda) \lambda^2$, а затем нормированы

энергия нижнего $4f^65d$ -состояния меньше, т.е. расщепление кристаллическим полем состояний конфигурации $4f^65d$ больше, чем у основных Eu^{2+} -центров. Большее расщепление кристаллическим полем может быть связано с наличием около некоторых ионов Eu^{2+} каких-то дефектов или примесей, искажающих симметрию окружения ионами фтора этих ионов Eu^{2+} . Следует отметить, что данные рассуждения могут частично относиться и к низкоэнергетической части спектра ФЛ для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$.

Внутриконфигурационные $4f^7-4f^7$ -переходы в Eu^{2+} . Как указано выше, помимо $5d-4f$ -люминесценции ионов Eu^{2+} в синтезированных фторидных матрицах наблюдается слабое (при комнатной температуре) свечение около 362 нм, обусловленное внутриконфигурационными переходами $4f^7-4f^7$ (далее $4f-4f$) в Eu^{2+} из нижайшего возбужденного состояния ${}^6\text{P}_{7/2}$ в основное состояние ${}^8\text{S}_{7/2}$, причем энергия уровня ${}^6\text{P}_{7/2}$ превышает энергию нижайшего $4f^65d$ -состояния. При комнатной температуре данную люминесценцию удастся надежно идентифицировать

только при использовании режима измерения “спектров фосфоресценции”, особенно для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (рис. 7). При повышении температуры $4f-4f$ -люминесценция тушится быстрее, чем $5d-4f$ -люминесценция (рис. 4).

Спектральные свойства $4f-4f$ -люминесценции ионов Eu^{2+} очень похожи для двух матриц, но интенсивность больше для матрицы $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$. Поэтому детали этой люминесценции рассмотрены более подробно для данной матрицы (рис. 8). В спектре этой люминесценции в дополнение к основной полосе при 361.8 нм, отнесенной к БФЛ на переходе ${}^6\text{P}_{7/2}-{}^8\text{S}_{7/2}$, можно идентифицировать две стоксовы вибронные линии, отстоящие от БФЛ на 38 (310 см^{-1}) и 64 мЭВ (520 см^{-1}), что соответствует характерным энер-

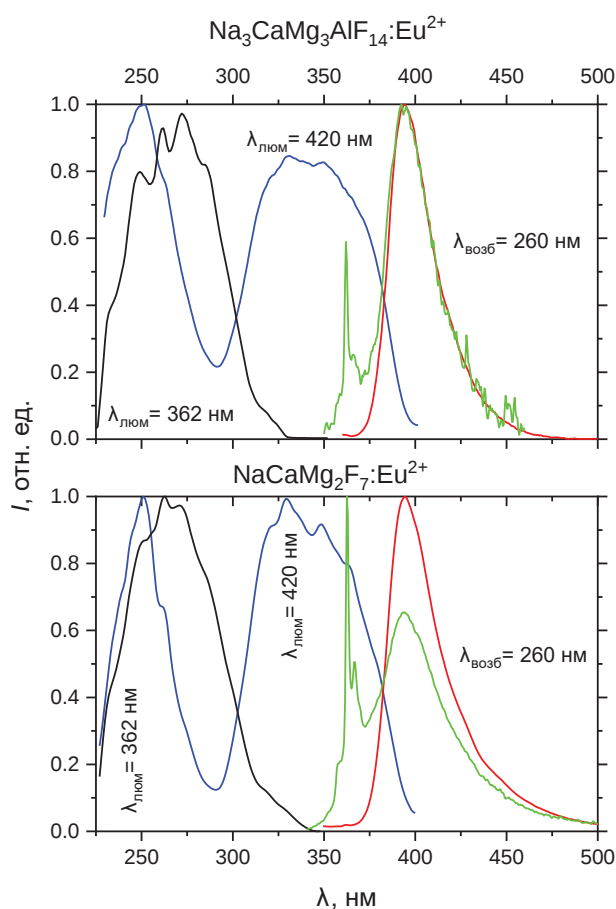


Рис. 7. Спектры ФЛ, измеренные при комнатной температуре в стандартном режиме (красные кривые) и в режиме фосфоресценции (зеленые кривые), при возбуждении на длине волны 260 нм для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %). Спектры ВФЛ для $5d-4f$ -люминесценции (регистрация на длине волны 420 нм, стандартный режим, синие кривые) и для $4f-4f$ -люминесценции (регистрация на длине волны 362 нм, режим фосфоресценции, черные кривые) ионов Eu^{2+} в этих керамиках

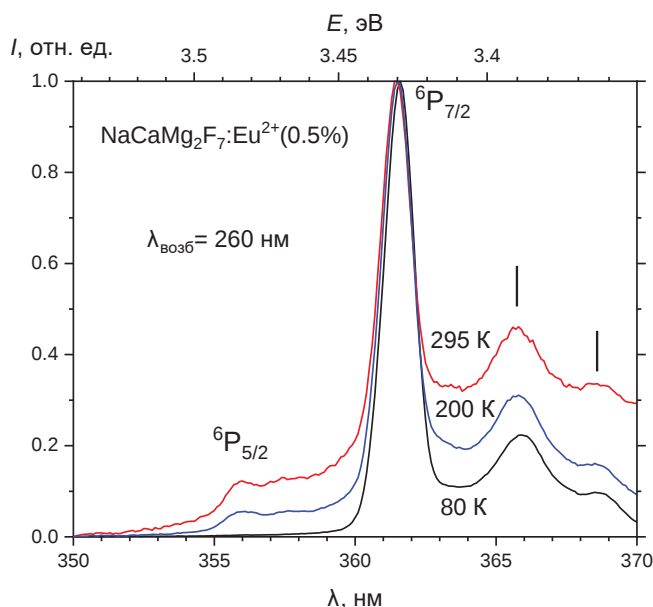


Рис. 8. Спектр $4f$ – $4f$ -люминесценции ионов Eu^{2+} , измеренный при различных температурах ниже 295 К для $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %) при возбуждении на длине волны 260 нм

гиям фоонов в данной матрице [13]. Кроме того, при не очень низкой температуре в спектре наблюдается слабая линия при 356 нм, за которую отвечает переход не из нижайшего возбужденного состояния ${}^6\text{P}_{7/2}$ конфигурации $4f^7$ иона Eu^{2+} , а переход ${}^6\text{P}_{5/2}$ – ${}^8\text{S}_{7/2}$. Определенное из спектров энергетическое расстояние между уровнями ${}^6\text{P}_{5/2}$ и ${}^6\text{P}_{7/2}$ составляет $\sim 450\text{ см}^{-1}$ ($\sim 56\text{ мэВ}$), что согласуется с литературными данными (например, [19, 20]).

$4f$ – $4f$ -Люминесценция не наблюдается при возбуждении в низкоэнергетические $4f^65d$ -состояния иона Eu^{2+} , т.е. этот тип люминесценции имеет более высокоэнергетический порог возбуждения, чем $5d$ – $4f$ -люминесценция, а именно: ~ 330 и ~ 345 нм для $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %) соответственно (рис. 7). В [11] нами предложена модель, объясняющая наблюдаемый эффект возбуждением в более высокоэнергетические низкоспиновые ($S = 5/2$) $4f^65d(2)$ -состояния иона Eu^{2+} с последующей релаксацией на уровень $4f^7$ (${}^6\text{P}_{7/2}$), имеющий такое же значение спина ($S = 5/2$), с учетом правил отбора по спину для безызлучательных переходов и наличия энергетического барьера для безызлучательного перехода с уровня ${}^6\text{P}_{7/2}$ на нижележащий уровень $4f^65d(1)$ иона Eu^{2+} . При повышении температуры выше комнатной узкополосная $4f^7$ – $4f^7$ -люми-

несценция достаточно быстро тушится из-за термостимулированных безызлучательных переходов через энергетический барьер из состояния ${}^6\text{P}_{7/2}$ в более низкоэнергетическое состояние $4f^65d(1)$, излучательный распад которого дает $5d$ – $4f$ -люминесценцию. Отметим, что равенство спинов основного $4f^7$ -состояния и нижайшего по энергии (высокоспинового) $4f^65d$ -состояния иона Eu^{2+} отличается от ситуации, которая реализуется для таких состояний в РЗИ из второй половины лантаноидной серии, т.е. для РЗИ с более чем наполовину заполненной $4f^n$ -оболочкой ($n > 7$). Для таких РЗИ спин основного $4f^n$ -состояния меньше, чем спин нижайшего по энергии (высокоспинового) $4f^{n-1}5d$ -состояния, т.е. на краю $4f^n$ – $4f^{n-1}5d$ -поглощения наблюдаются запрещенные по спину переходы, которые, в частности, приводят к появлению в некоторых РЗИ, например Er^{3+} , Tm^{3+} и Lu^{3+} [21, 22], запрещенной по спину относительно медленной $4f^{n-1}5d$ – $4f^n$ -люминесценции. Однако при возбуждении в более высокоэнергетические низкоспиновые $4f^{n-1}5d$ -состояния, т.е. в состояния с такой же величиной спина, как и в основном $4f^n$ -состоянии, может наблюдаться разрешенная по спину быстрая и более высокоэнергетическая $4f^{n-1}5d$ – $4f^n$ -люминесценция.

Наблюдаемая относительно низкая интенсивность $4f$ – $4f$ -люминесценции от ионов Eu^{2+} на переходе ${}^6\text{P}_{7/2}$ – ${}^8\text{S}_{7/2}$ может быть обусловлена тем фактом, что коэффициент поглощения на запрещенных по спину переходах ${}^8\text{S}_{7/2}$ – $4f^65d$ ($S = 5/2$) намного меньше, чем на разрешенных по спину переходах ${}^8\text{S}_{7/2}$ – $4f^65d$ ($S = 7/2$), и в случае, если данные переходы накладываются друг на друга по энергии, возбуждающие фотоны будут поглощаться в основном на разрешенных по спину переходах. Однако в данных фторидных матрицах спектральная область предполагаемых запрещенных по спину переходов в ионах Eu^{2+} , находящихся в кубическом кристаллическом поле, попадает как раз в область между основными полосами разрешенных по спину переходов, что потенциально увеличивает эффективность поглощения на запрещенных по спину переходах и обеспечивает достаточно высокую для регистрации интенсивность люминесценции на переходе ${}^6\text{P}_{7/2}$ – ${}^8\text{S}_{7/2}$.

Альтернативным механизмом для появления данной люминесценции с более высокой энергией перехода ${}^6\text{P}_{7/2}$ – ${}^8\text{S}_{7/2}$, чем энергия излучательного перехода с нижайшего уровня $4f^65d$

($S = 7/2$) Eu^{2+} на основной уровень $^8\text{S}_{7/2}$, может быть существование в данной матрице другого Eu^{2+} -центра, у которого энергия нижайшего состояния $4f^65d$ ($S = 7/2$) выше, чем энергия состояния $^6\text{P}_{7/2}$. Именно при таком соотношении энергий этих состояний при возбуждении на $4f^65d$ -уровни в результате безызлучательной релаксации на уровень $^6\text{P}_{7/2}$ будет наблюдаться люминесценция на переходе $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$. В частности, такая ситуация реализуется во фторидах LiBaF_3 [19] и KMgF_3 [20], легированных ионами Eu^{2+} . Однако в этих фторидах со структурой перовскита ионы Eu^{2+} подвержены действию достаточно слабого кристаллического поля. Это связано с тем, что в LiBaF_3 и KMgF_3 ионы Eu^{2+} замещают ионы Ba^{2+} и K^+ , которые, во-первых, имеют высокое координационное число ($\text{КЧ} = 12$) и, во-вторых, обладают большим ионным радиусом (1.64 и 1.60 Å соответственно [15]) по сравнению с ионом Eu^{2+} (1.35 Å), т.е. имеют большее расстояние до ближайших ионов фтора. Как результат, имеется слабое расщепление $4f^65d$ -уровней кристаллическим полем, что обуславливает достаточно высокую величину энергии нижайшего $4f^65d$ -уровня иона Eu^{2+} . В исследуемых фторидах со структурой пироклора регулярные легирующие ионы Eu^{2+} занимают позицию “А” в структуре кубического пироклора, т.е. имеют $\text{КЧ} = 8$, и подвергаются действию достаточно сильного кристаллического поля, что приводит к меньшей энергии нижайшего $4f^65d$ -уровня, чем энергия уровня $^6\text{P}_{7/2}$, и доминирующей $4f^65d \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ -люминесценции. Вообще говоря, в структуре кубического пироклора нет катионных позиций со слабым кристаллическим полем. Кроме того, при таком расположении уровней энергии для $4f^65d$ -состояний в Eu^{2+} , как в KMgF_3 и LiBaF_3 , при достаточно высокой температуре начинает термически заселяться вышележащий уровень $4f^65d$. Это должно приводить к появлению более коротковолновой люминесценции, обусловленной переходом $4f^65d \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$, что не наблюдается в экспериментальных спектрах исследованных фторидов.

Валентные состояния Eu^{2+} и Eu^{3+} в $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$. После отжига образцов $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$, содержащих только двухвалентные ионы европия, в атмосфере аргона с добавлением NaHF_2 вместо $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ в спектрах ФЛ этих керамик в дополнение к полюсе с максимумом около 395 нм, характерной для спектра ионов Eu^{2+} , наблюдается также линейчатая люминесценция в красной области

спектра (рис. 9, 10), обусловленная внутриконтинуальными переходами $4f^6 \rightarrow 4f^6$ в ионах Eu^{3+} , а именно переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (в рассматриваемой спектральной области $J = 0, 1, 2, 3$). Поскольку наиболее интенсивная ФЛ получена для ионов Eu^{3+} в керамике $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$, детали этой $4f^6 \rightarrow 4f^6$ -люминесценции рассмотрены

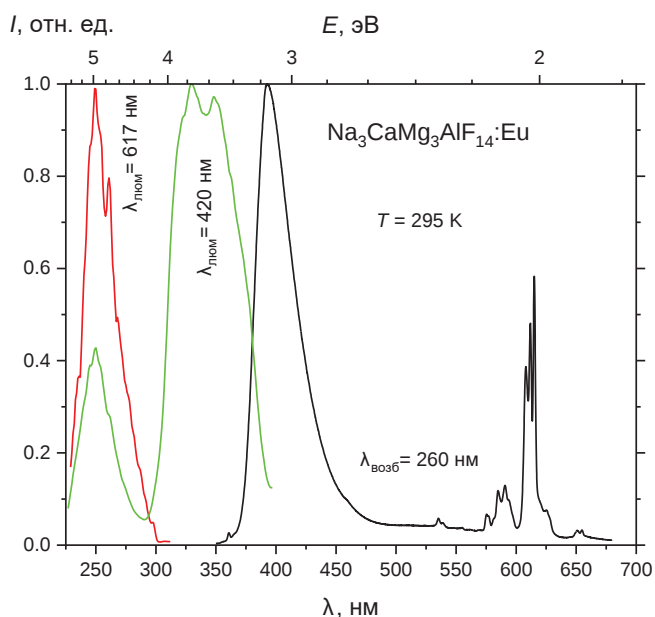


Рис. 9. Спектр ФЛ ионов европия во фториде $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ после отжига в атмосфере аргона при возбуждении на длине волны 260 нм. Спектры ВФЛ ионов Eu^{2+} (регистрация на длине волны 420 нм) и Eu^{3+} (регистрация на длине волны 617 нм) для данной керамики

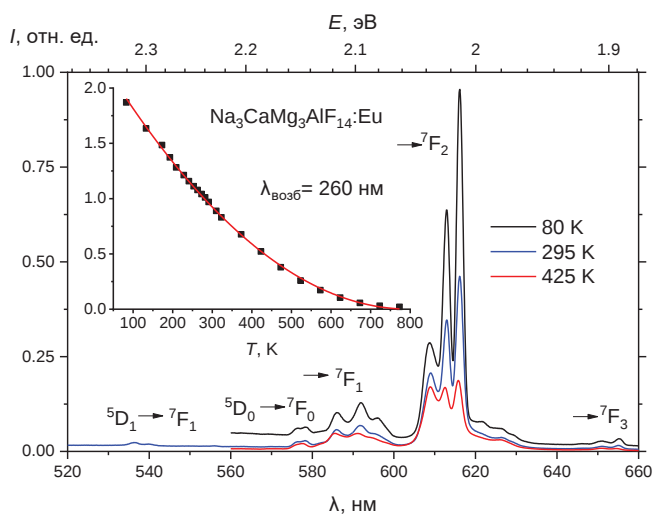


Рис. 10. Температурные зависимости спектра люминесценции и (на вставке) интенсивности ФЛ, проинтегрированной в диапазоне 560–660 нм, ионов Eu^{3+} в керамике $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ после отжига в атмосфере аргона. Возбуждение на длине волны 260 нм. Линия на вставке — аппроксимация простым полиномом температурной зависимости интенсивности ФЛ

подробно только для данного люминофора. Как видно из рисунков, наибольшая интенсивность наблюдается для линий, соответствующих так называемым сверхчувствительным переходам на штарковские подуровни состояния 7F_2 , причем наблюдаются три интенсивные линии с наиболее интенсивной линией при 617 нм. В области ~ 590 нм имеются существенно менее интенсивные линии, обусловленные переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Слабые линии в области 650–655 нм соответствуют переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Также наблюдается весьма слабая линия запрещенного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ при 576 нм. При длине волны ~ 536 нм в спектре видны слабые линии, обусловленные переходами с уровня 5D_1 на уровень 7F_1 иона Eu^{3+} . Не исключено, что в спектральной области переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ некоторые слабые линии также обусловлены переходами с уровня 5D_1 на уровни 7F_J ($J = 3, 4$). Спектр ВФЛ для Eu^{3+} представляет собой широкую полосу с порогом при ~ 300 нм (рис. 9).

Как было указано выше, ионы Eu^{3+} могут входить в решетку синтезированных соединений на позиции “А” ($KЧ = 8$) в структуре кубического пирохлора, следовательно, требуется некоторый механизм зарядовой компенсации. Если кристалл (или керамика) получен в присутствии кислорода, компенсация избыточного заряда может осуществляться путем замещения иона F^- ионом O^{2-} в ближайшем окружении иона Eu^{3+} , что приводит к образованию локальной структуры тригональной симметрии (C_{3v}) вместо кубической симметрии (O_h).

Для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ максимальное число штарковских линий может достигать 5 при низкосимметричном окружении ионов Eu^{3+} . В полученном спектре наблюдаются только три штарковские линии для этого перехода, что как раз соответствует тригональной симметрии C_{3v} [17]. Тем не менее следует отметить, что потенциально возможна реализация и других схем зарядовой компенсации как в анионной подсистеме, например при внедрении междоузельного иона F^- , так и в катионной подсистеме, например при введении катиона-компенсатора с меньшим зарядом. Существование других типов Eu^{3+} -центров может проявляться в наличии в спектрах (слабых) линий люминесценции Eu^{3+} , не характерных для тригональных Eu^{3+} -центров.

При схеме зарядовой компенсации путем замещения иона F^- ионом O^{2-} могут образовываться комплексы с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$,

проявляющиеся в спектрах ВФЛ ионов Eu^{3+} в виде широких полос в УФ-области. Создание состояний с переносом заряда приводит к появлению люминесценции Eu^{3+} , так как в результате безызлучательной релаксации из состояния с переносом заряда энергия передается на нижележащие возбужденные $4f$ -уровни иона Eu^{3+} . Возможны также переходы с переносом заряда от ионов фтора $\text{F}^- \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, но эти переходы лежат в более высокоэнергетической области ~ 7.8 эВ (~ 159 нм) [23], чем получено в эксперименте. Также в люминофорах, содержащих примесные ионы в разном зарядовом состоянии, возможны переходы с переносом заряда между этими ионами (так называемые “межвалентные переходы с переносом заряда”). В частности, в люминофорах, легированных ионами европия, возможны переходы $\text{Eu}^{2+} 4f \rightarrow \text{Eu}^{3+} 4f$ с переносом электрона [24]. Однако, как показано в [24], фотопоглощение с созданием такого состояния с переносом заряда не сопровождается какой-либо последующей люминесценцией, потому что это состояние очень быстро безызлучательно распадается в результате многофононной релаксации. Кроме того, очевидно, что для наблюдения таких межвалентных переходов с переносом заряда необходимы достаточно высокие концентрации легирующих ионов.

Таким образом, красная люминесценция ионов Eu^{3+} эффективно возбуждается только в области далекого УФ, а полосу возбуждения красной люминесценции с порогом при ~ 300 нм следует приписать переходам с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. При этом наблюдается сильное температурное тушение люминесценции Eu^{3+} (рис. 10), что не характерно для данного иона, а именно: механизм тушения люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ для Eu^{3+} в результате многофононной релаксации с уровня 5D_0 на ближайшее более низкое состояние 7F_6 практически не работает даже при высокой температуре, поскольку для этого нужно преодолеть большой энергетический зазор в 1.55 эВ. Наблюдаемое температурное тушение этой люминесценции связано с тем, что состояние с переносом заряда температурно нестабильно, и при повышении температуры растет вероятность его безызлучательного распада.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературных твердофазных реакций синтезированы керамические образцы двух многокомпонентных фторид-

ных соединений $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ со структурой кубического пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, параметры кубической решетки 10.172 и 10.225 Å соответственно), активированных ионами европия. Сравнение рентгенограмм полученных фторидов показало их почти полную идентичность, что подтвердило получение новой полиморфной модификации со структурой кубического пирохлора для фторида $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$, отличной от описанной в литературе данной стехиометрии с ромбоэдрической структурой.

Ионы Eu^{2+} в исследованных фторидных матрицах испускают люминесценцию, обусловленную межконфигурационными излучательными переходами $4f^65d-4f^7$. Поскольку легирование ионами Eu^{2+} не требует зарядовой компенсации, ионы Eu^{2+} образуют в данных матрицах оптические центры преимущественно одного типа, что обеспечивает достаточно узкую ширину полосы $4f^65d-4f^7$ -люминесценции с FWHM ~ 30 нм. Помимо $4f^65d-4f^7$ -люминесценции ионы Eu^{2+} в синтезированных фторидных матрицах испускают и линейчатое свечение, связанное с внутриконфигурационными переходами $4f^7-4f^7$ из нижайшего возбужденного состояния ${}^6\text{P}_{7/2}$ в основное состояние ${}^8\text{S}_{7/2}$. Однако этот тип люминесценции не наблюдается при возбуждении в низкоэнергетические (высокоспиновые, $2S + 1 = 8$) $4f^65d$ -состояния иона Eu^{2+} , т.е. имеет более высокоэнергетический порог возбуждения, чем $4f^65d-4f^7$ -люминесценция. Предложенная модель объясняет наблюдаемый эффект возбуждением в более высокоэнергетические низкоспиновые ($2S + 1 = 6$) $4f^65d$ -состояния иона Eu^{2+} с последующим преимущественным заселением состояния ${}^6\text{P}_{7/2}$ при учете правил отбора по спину для безызлучательных переходов.

Синтезированные многокомпонентные фториды, легированные Eu^{2+} , демонстрируют хорошую термическую стабильность люминесценции, обусловленной $4f^65d-4f^7$ -переходами в ионах Eu^{2+} . В частности, температура термического тушения $T_{1/2}$ люминесценции $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 ат. %) и $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 ат. %) составляет 504 и 543 К соответственно, что может представлять интерес для практического применения люминофоров данного типа в светодиодных источниках света.

Отжиг керамيك, содержащих двухвалентные ионы европия, в атмосфере аргона приводит к частичной конверсии двухвалентного состоя-

ния в трехвалентное состояние ионов европия. Такие керамики испускают как $4f^65d-4f^7$ -люминесценцию ионов Eu^{2+} , так и линейчатую люминесценцию в красной области спектра, обусловленную переходами $4f^7-4f^7$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$) в ионах Eu^{3+} . Однако оба типа люминесценции одновременно эффективно возбуждаются только в области далекого УФ ($\lambda < 300$ нм), где спектрально перекрываются полоса с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, дающая красную люминесценции Eu^{3+} , и высокоэнергетическая полоса $4f^7-4f^65d$ -поглощения ионов Eu^{2+} .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФИАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова и Физического института им. П.Н. Лебедева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang M.-H., Leaño Jr.J.L., Liu R.-S. // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 10. P. 2573. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01408>
2. Hariyani S., Sójka M., Setlur A., Brgoch J. // Nat. Rev. Mater. 2023. V. 8. № 11. P. 759. <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00605-6>
3. Liao H., Zhao M., Molokeev M.S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 36. P. 11728. <https://doi.org/10.1002/anie.201807087>
4. Liu R.S. // Chem. Mater. 2023. V. 35. № 16. P. 6179. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01743>
5. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. № 2. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
6. Holliday K., Finkeldei S., Neumeier S. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 433. № 1–3. P. 479. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.10.028>
7. Garcia M.A.P., Gupta S.K., Mao Y. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1220. P. 128688. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128688>
8. Gupta S.K., Nigam S., Zuniga J.P., Mao Y. // Mater. Today Chem. 2022. V. 24. P. 100931. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100931>

9. Berwal U., Singh V., Sharma R. // J. Lumin. 2023. V. 257. P. 119687.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119687>
10. Sidey V. // Z. Kristallogr. 2017. V. 232. № 10. P. 729.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2057>
11. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu. et al. // J. Lumin. 2024. V. 272. P. 120646.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120646>
12. Mumme W.G., Gray I.E., Birch W.D. et al. // Am. Mineral. 2010. V. 95. № 5-6. P. 736.
13. Oliveira E.A., Guedes I., Ayala A.P. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 8. P. 2943.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.04.055>
14. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
15. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
16. Ryan F.M., Lehmann W., Feldman D.W., Murphy J. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 11. P. 1475.
<https://doi.org/10.1149/1.2401714>
17. Henderson B., Imbusch G.F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford: Clarendon Press, 1989.
18. Adachi S. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2023. V. 12. № 1. P. 016002.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/acaeb9>
19. Meijerink A. // J. Lumin. 1993. V. 55. № 3. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(93\)90033-J](https://doi.org/10.1016/0022-2313(93)90033-J)
20. Ellens A., Meijerink A., Blasse G. // J. Lumin. 1994. V. 59. № 5. P. 293.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90056-6)
21. Wegh R.T., Meijerink A. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 15. P. 10820.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.10820>
22. Kirm M., Stryganyuk G., Vielhauer S. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 7. P. 075111.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.075111>
23. Belsky A.N., Krupa J.C. // Displays. 1999. V. 19. № 4. P. 185.
[https://doi.org/10.1016/S0141-9382\(98\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0141-9382(98)00049-3)
24. Joos J.J., Seijo L., Barandiarán Z. // J. Phys. Chem. Lett. 2019 V. 10. № 7. P. 1581.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b00342>

LUMINESCENCE FEATURES OF MULTICOMPONENT CUBIC FLUORIDE PYROCHLORES DOPED WITH EUROPIUM IONS

N. M. Khaidukov^a, M. N. Brekhovskikh^{a,*}, N. Yu. Kirikova^b, V. A. Kondratyuk^b, V. N. Makhov^b

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

^bLebedev Physical Institute, Moscow, 119991 Russia

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

Ceramic samples of multi-component fluorides $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ and $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ doped with europium ions have been obtained by solid-phase synthesis. A comparison of the XRD patterns for the obtained compounds confirmed that a new polymorphic modification with a cubic pyrochlore structure has been obtained for $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ fluoride, which differs from the polymorph of this compound with a rhombohedral structure described in the literature. The addition of $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ before the last annealing provided reducing conditions for the stabilization of europium ions exclusively in the 2+ charge state. Eu^{2+} ions in the synthesized fluoride matrices emit luminescence with a band peak at about 395 nm due to $4f^65d-4f^7$ interconfiguration transitions. In these matrices the Eu^{2+} ions form predominantly one type of optical centers, which provides a fairly narrow band-width of $4f^65d-4f^7$ luminescence ~30 nm. Also, in the synthesized ceramics Eu^{2+} ions emit narrow-line luminescence with a dominant line at ~362 nm, associated with $4f^7-4f^7$ intraconfiguration transitions from the lowest excited state $^6\text{P}_{7/2}$ to the ground state $^8\text{S}_{7/2}$. The synthesized ceramics demonstrate good temperature stability of Eu^{2+} $4f^65d-4f^7$ luminescence with thermal quenching temperature $T_{1/2}$ equal to 504 and 543 K for $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ (1.0 at. %) and $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 at. %), respectively. This property may be of interest for the practical application of these phosphors. Additional annealing of ceramics in an argon atmosphere with the addition of NaHF_2 instead of $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ led to a partial conversion of europium ions from a divalent to a trivalent state. As a result, a series of narrow luminescence lines appears in the red region of the spectrum due to intraconfiguration transitions $4f^6-4f^6$ ($^3\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$) in Eu^{3+} ions.

Keywords: ceramics, luminescence, pyrochlore structure, europium ions

БИОСТЕКЛО 45S5, ЛЕГИРОВАННОЕ Bi_2O_3 , ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

© 2024 г. Д. Н. Грищенко^{а,*}, М. А. Медков^а

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

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

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 07.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Выполнено допирование биостекла Bioglass 45S5 оксидом висмута в концентрации до 40 мас. %. Аморфная природа синтезированных стекол подтверждена рентгенофазовым анализом. Исследовано влияние Bi_2O_3 на свойства биостекла. В ряду образцов, содержащих от 0 до 40 мас. % оксида висмута, их характеристики изменяются следующим образом: значения pH модельной среды при выщелачивании стекол снижаются от 7.84 до 7.46; рентгеноконтрастность увеличивается от 1150 HU до значений, превышающих 11000 HU; химическая деградация падает от 1.299 до 0.424%; биоактивность снижается в диапазоне 0–10 мас. % и отсутствует в диапазоне 20–40 мас. % Bi_2O_3 . Стекла, содержащие до 10 мас. % Bi_2O_3 , могут найти применение в восстановительной хирургии. Они обладают рентгеноконтрастными и биоактивными свойствами. Стекла, содержащие 20–40 мас. % Bi_2O_3 , обладают высокой рентгеноконтрастностью, химической стойкостью, незначительным влиянием на pH среды при деградации. Они могут быть перспективны в качестве радиомодификаторов при лечении злокачественных новообразований методом лучевой терапии.

Ключевые слова: биостекло, висмутсодержащие материалы, радиомодификаторы, пиролиз органических растворов

DOI: 10.31857/S0044457X24090063, **EDN:** JSWNTZ

ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних десятилетий демонстрируют широкие возможности биостекол как биоактивных систем, пригодных для восстановления и регенерации костных и хрящевых тканей. Продукты растворения, образующиеся в результате деградации биостекла, способны стимулировать формирование на поверхности материала слоя гидроксированного карбоната апатита, который запускает процесс остеогенеза и хондрогенеза в организме [1]. Способность биостекол (в зависимости от состава) участвовать в регенерации мягких тканей продемонстрирована в работах [2, 3].

Висмут — тяжелый металл, соединения которого широко используются в медицине. Основное применение висмута связано с его высокой эффективностью при лечении ожогов, желудочно-кишечных заболеваний, в том числе язвы желудка, раневых инфекций и др. Использование висмута обусловлено его активностью против микроорганизмов и вирусов [4]. Эффективность

Bi -содержащих наночастиц в борьбе со злокачественными новообразованиями представлена в обзорной работе [5]. Сообщения о токсичности висмута связаны чаще всего с его передозировкой [6]. В большинстве случаев терапия висмутом демонстрирует высокую эффективность и незначительные побочные эффекты.

Допирование биостекол висмутом позволяет изменять физические и химические свойства стекла и тем самым получать новые продукты для клинического применения. Например, в работе [7] исследовано влияние легирующей добавки Bi^{3+} с оксидом графена на структурные и механические свойства композитов на основе $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—CaO—P}_2\text{O}_5$. Показано, что легирование увеличивает плотность образцов и их механическую прочность, что делает биостекло перспективным материалом для использования в инженерии костной ткани. Наноразмерное биоактивное стекло, модифицированное оксидом висмута, получено в работе [8] методом пламенного распыления. Указано, что допирование

делает стекло рентгеноконтрастным и снижает щелочную емкость материала. Высокая противомикробная эффективность и низкая токсичность позволяют широко использовать висмут в медицине. По данным [9], введение 1–8 мас. % Bi_2O_3 в композиции биоактивного стекла S53P4 минимизирует риск микробного заражения. Указано, что бактериостатические и бактерицидные свойства материала могут быть использованы при лечении заболеваний, вызванных *Escherichia coli*.

Помимо противомикробной активности комбинация стекла и висмута проявляет противораковую активность. Стекла, допированные висмутом, могут выступать в качестве фотосенсибилизатора. В работе [10] получены Bi-содержащие стекла, сочетающие преобразование инфракрасного света в тепло, биосовместимость и реминерализацию апатита. Эксперименты *in vitro* и *in vivo* показывают, что эти стекла могут эффективно разрушать костные раковые клетки при использовании фототермической терапии, а также способствовать восстановлению костной ткани. В работе [11] предложена модификация Bi-содержащим покрытием поверхности стекла на основе $\text{SiO}_2\text{—CaO—P}_2\text{O}_5$. Авторы заявляют, что модифицированное стекло обладает одновременно фототермической противоопухолевой и остеогенной активностью. Результаты подтверждены *in vitro* и *in vivo* на раковых клетках остеосаркомы.

Феррит висмута в биоактивных стеклах считается эффективным агентом для стимуляции образования костной ткани под воздействием магнитного поля. В работе [12] композиты стекла с 2 мас. % BiFeO_3 продемонстрировали значительно более высокую минерализацию фосфата кальция (отложение костного апатита) под воздействием магнитного поля напряженностью 350 мТл, чем нелегированное стекло. Наночастицы биостекла 45S5, легированные оксидом висмута, могут применяться в качестве наполнителя для герметиков корневых каналов зубов. Согласно исследованиям [13], висмутсодержащее биоактивное стекло снижает рентгеноконтрастность герметика в меньшей степени, чем его безвисмутовый аналог. Кроме того, авторы отмечают, что полученный наноразмерный материал имеет ускоренное осаждение фосфата кальция по сравнению с нелегированным микроразмерным биостеклом. Согласно [14], биоактивное стекло, легирован-

ное висмутом и оксидом графена, в желатине может обеспечить направленный рост кости вокруг имплантата.

Анализ литературных данных указывает на перспективность применения композитов биостекло—оксид висмута, обладающих остеointеграцией, рентгеноконтрастностью, противомикробной и противораковой активностью. В настоящее время продолжается разработка и исследование Bi-содержащих материалов, обладающих комбинацией ценных свойств, для различного применения в медицине.

Цель настоящей работы — синтез и исследование стекол на основе $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—CaO—P}_2\text{O}_5$, содержащих Bi_2O_3 в концентрации 5–40 мас. %, как перспективных материалов медицинского назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали олеат натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$, ч. д. а., Sigma Aldrich, Германия), олеат кальция ($\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{Ca}$, х. ч., Реахим, Россия), тетраэтоксисилан ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, х. ч., Реахим, Россия), трибутилфосфат ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$, х. ч., Acros Organics, США), толуол (C_7H_8 , х. ч., Реахим, Россия), оксид висмута (Bi_2O_3 , х. ч., Реахим, Россия).

Прекурсоры Na, Ca, Si, P смешивали в соотношениях компонентов, необходимых для получения стекла Bioglass 45S5, имеющего состав (мас. %): 45 SiO_2 , 24.5 Na_2O , 24.5 CaO , 6 P_2O_5 . Смесь растворяли в толуоле при 70–80°C, затем при 150°C удаляли растворитель. Полученную массу подвергали пиролизу в муфельной печи при температуре 1300°C в течение 30 мин. По истечении указанного времени образец остывал в открытом муфеле до 500°C, а затем при комнатной температуре. В результате пиролиза органических растворов получено биостекло Bioglass 45S5.

Для допирования биостекла висмутом готовили сухие смеси, содержащие рассчитанные количества биостекла и оксида висмута. Материал измельчали на вибрационной микромельнице. Смеси подвергали обжигу при температуре 1300°C в течение 30 мин. Образцы остывали в открытом муфеле без извлечения. Получены стекла, допированные Bi_2O_3 в количестве 5, 10, 20 и 40 мас. %. Содержание компонентов в образцах в пересчете на их оксиды представлено в табл. 1.

Таблица 1. Состав исследуемых образцов стекла

№ образца	Содержание компонентов, мас. %				
	Bi_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	P_2O_5
1	0	45	24.5	24.5	6
2	5	42.75	23.28	23.28	5.7
3	10	40.5	22.05	22.05	5.4
4	20	36.00	19.6	19.6	4.8
5	40	27	14.7	14.7	3.6

Образцы исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance. Для исследования качественного и количественного элементного состава, а также морфологии образцов использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Съемку вели на приборе Hitachi S5500 с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа Thermo Scientific.

Рентгеноконтрастность образцов определяли с помощью мультиспирального 16-срезового компьютерного томографа Toshiba Aquilion RXL. Рентгеноконтрастность вычисляли в единицах Хаунсфилда (HU) как среднее значение из пяти измерений, полученных в произвольно выбранных точках. Толщина сканированного образца 0.5 мм.

Оценка влияния Bi_2O_3 на биологическую активность биостекла проведена *in vitro* с помощью аналога биологической жидкости (SBF-раствора), минеральный состав которой идентичен плазме крови человека. Для приготовления раствора использовали способ, предложенный в работе [15]. Образцы помещали в раствор на 7, 15, 25 сут при температуре 37°C , поддерживаемой термостатом. Раствор обновляли каждые 48 ч.

Химическая деградация полученных материалов исследована *in vitro* в соответствии с ГОСТ ISO 10993-14-2011 “Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 14. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из керамики”. Для исследования выбран метод модельного раствора. Указанным раствором служил буферный раствор *трис*-HCl с уровнем pH 7.37. Сущность метода заключается в следующем. Образцы измельченного стекла с размером частиц 315–400 мкм, полученные методом сухого сита, помещали в модельный раствор: 1 г образца в 20 мл жидкости. Материал находился в растворе 120 ч при постоянной температуре 37°C и ежесуточном встряхивании. По истечении 120 ч образцы промывали дистилли-

рованной водой и сушили при 100°C в течение 5 ч. Потерю массы при деградации рассчитывали по формуле:

$$A(\%) = (m_1 - m_2)/m_1 \times 100,$$

где m_1 — масса образца до испытания (г); m_2 — масса образца после испытания (г). Фильтрат исследовали на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA 7000. На протяжении 120 ч проводили измерения pH модельного *трис*-раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Легирование биоактивного стекла Bioglass 45S5 оксидом висмута (5–40 мас. %) позволяет получить рентгеноаморфные образцы (рис. 1). Образец 2, содержащий 5 мас. % Bi_2O_3 , бесцветный и не отличается от нелегированного биостекла (образец 1). Образец 3, имеющий в составе 10 мас. % Bi_2O_3 , светло-желтый. Образец 4, в составе которого 20 мас. % Bi_2O_3 , темно-желтый. Образец 5, включающий 40 мас. % Bi_2O_3 , имеет винный цвет (рис. 2). Все образцы прозрачны. Согласно энергодисперсионному микроанализу, элементный состав меняется в зависимости от содержания висмута в стекле (рис. 3).

В результате тестов на биоактивность, проведенных с помощью модельной среды (SBF), имитирующей плазму крови человека, получены следующие результаты. Покрытие, образовавшееся за 7 сут пребывания образца 2 в SBF-растворе, неплотное (рис. 4а). Энергодисперсионный спектр содержит все элементы легированного стекла: Bi, Ca, Na, Si, P, O (рис. 4б).

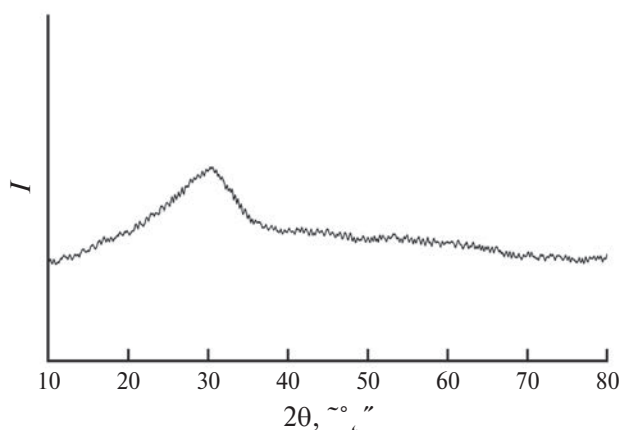

Рис. 1. Дифрактограмма образца стекла, содержащего 40 мас. % Bi_2O_3



Рис. 2. Фотографии образцов, легированных Bi_2O_3 , мас. %: 5 (а), 10 (б), 20 (в), 40 (г)

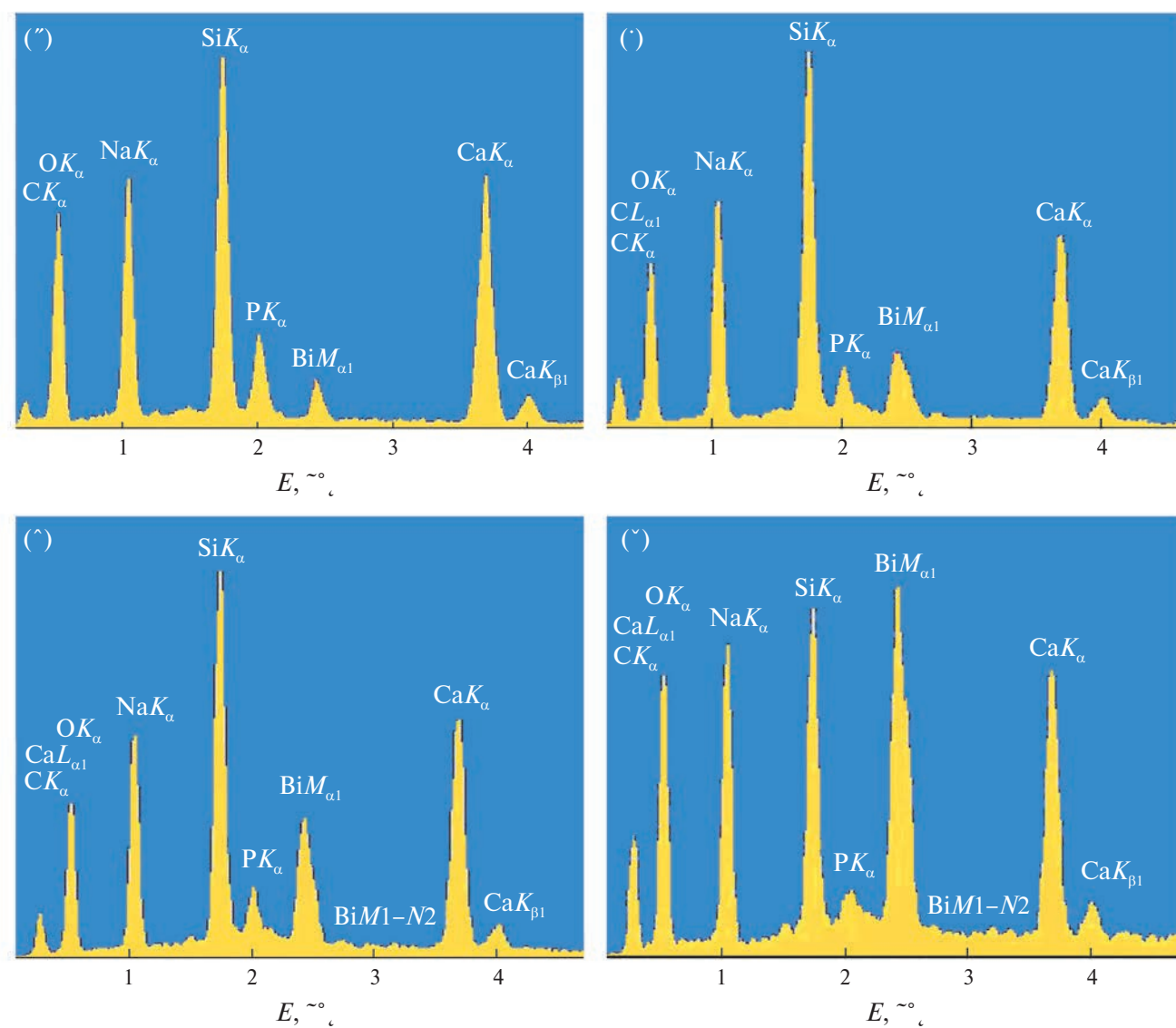


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры стекол, легированных Bi_2O_3 , мас. %: 5 (а), 10 (б), 20 (в), 40 (г)

Наблюдаемый на спектрах Mg — элемент, входящий в состав SBF-раствора, осаждающегося на поверхности образца. Существенное увеличение Ca и P говорит об образовании кальций-фосфатного слоя. Плотным слоем фосфата кальция этот образец покрывается за 15 сут пребывания в модельном растворе (рис. 5а). Это отражается на его энергодисперсионном спектре (рис. 5б). Основными элементами спектра становятся Ca и P, а содержание остальных элементов незначительно. На поверхности образца **3** кальций-фосфатный слой не образуется в течение 7 сут его пребывания в модельном растворе. Тонкий слой фосфата кальция покрывает образец

к концу 15 сут (рис. 6а). Энергодисперсионный спектр подтверждает увеличение содержания Ca и P на его поверхности (рис. 6б). Таким образом, наблюдается снижение биоактивности стекла с увеличением содержания Bi_2O_3 в его составе. Авторы работы [16] отмечают отсутствие биоактивности у образца стекла, содержащего 8 мас. % Bi_2O_3 . По данным [16], за 14 сут пребывания допированного материала в SBF-растворе покрытие не сформировалось. По результатам наших исследований, образец **3**, содержащий 10 мас. % Bi_2O_3 , является биоактивным.

Образцы **4** и **5** биоактивными не являются. За 25 сут пребывания в SBF-растворе каль-

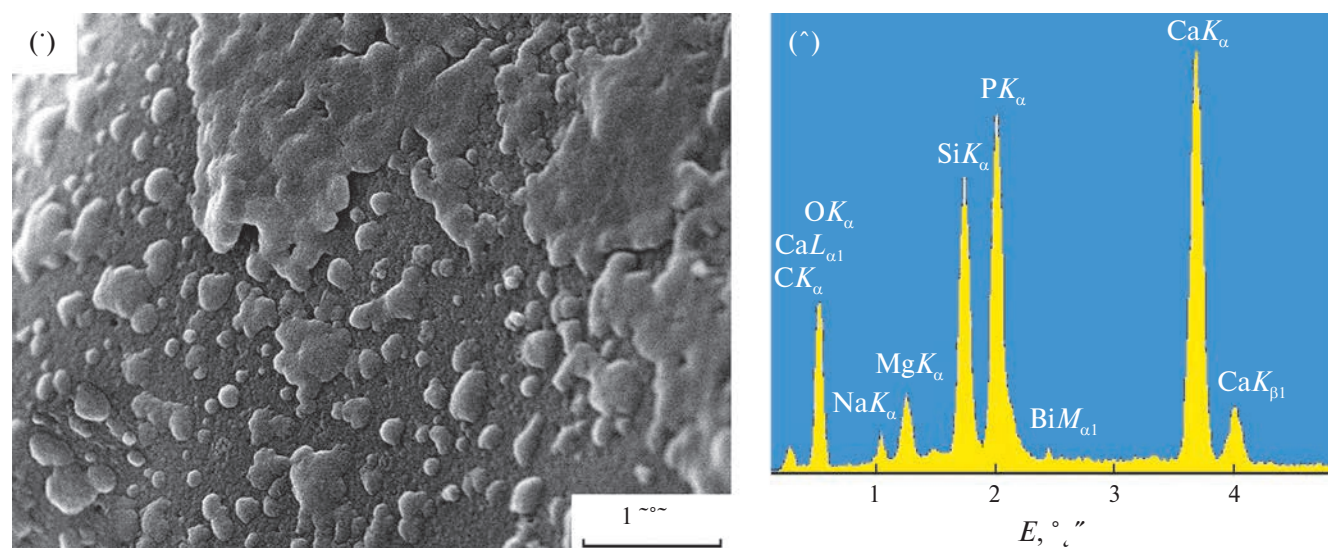


Рис. 4. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) стекла, содержащего 5 мас. % Bi_2O_3 , после пребывания в SBF-растворе в течение 7 сут

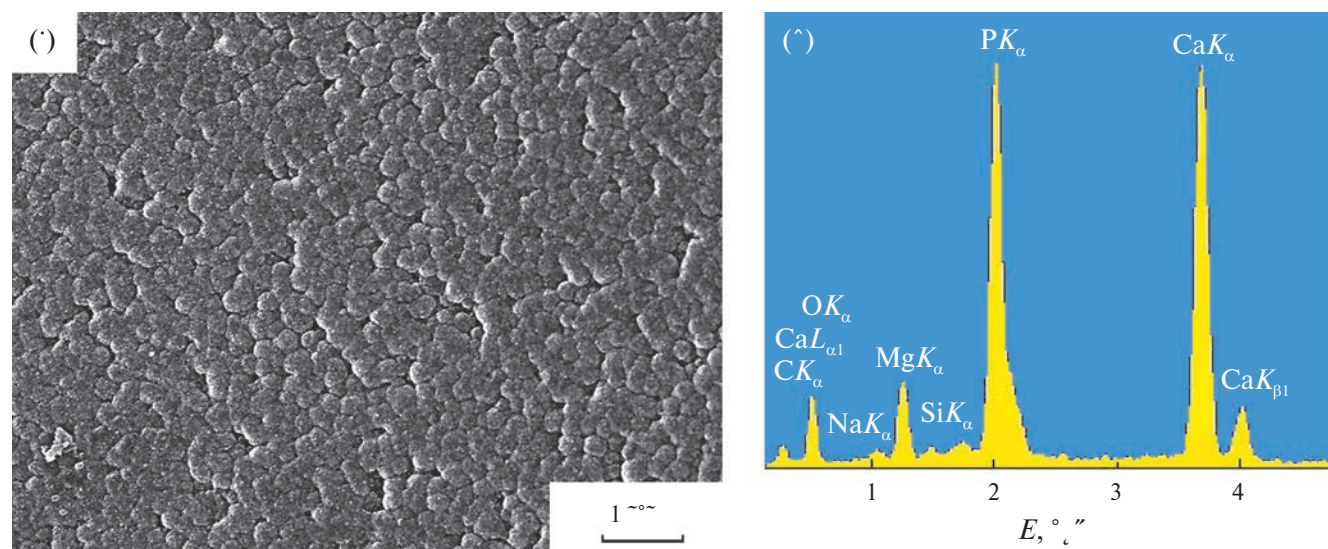


Рис. 5. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) стекла, содержащего 5 мас. % Bi_2O_3 , после пребывания в SBF-растворе в течение 15 сут

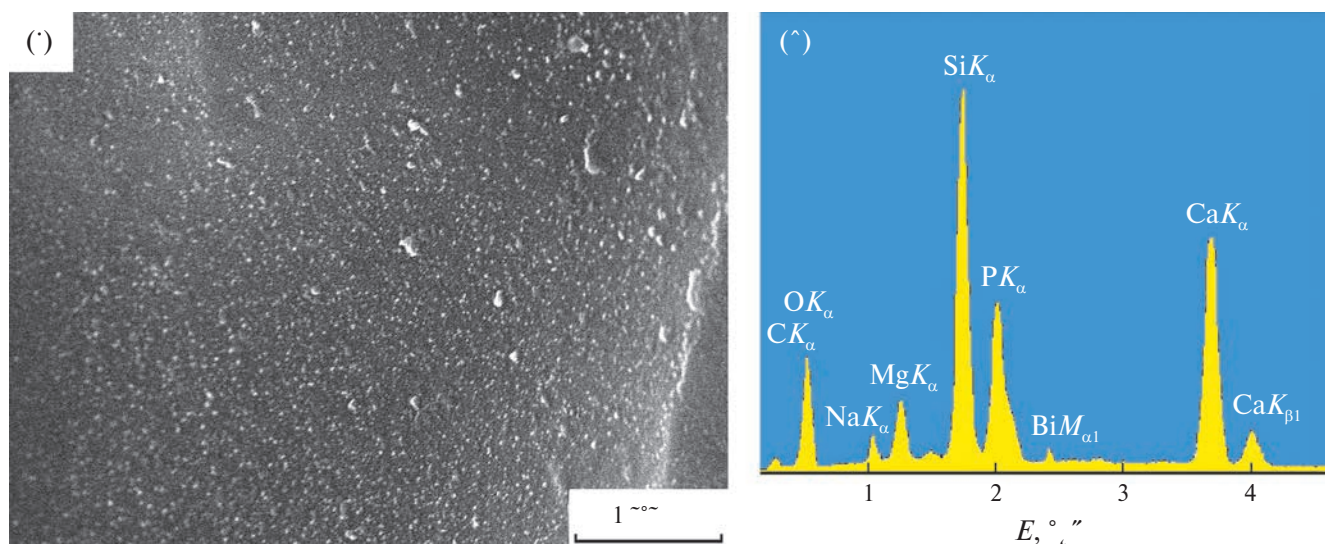


Рис. 6. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) стекла, содержащего 10 мас. % Bi_2O_3 , после пребывания в SBF-растворе в течение 15 сут

ций-фосфатный слой на поверхности стекла не обнаружен. Известно, что в образовании кальций-фосфатного слоя участвуют все элементы биостекла, а именно: Ca, Na, Si, P. Погружение образца в физиологическую среду вызывает его деградацию. На поверхности биоматериала последовательно протекают следующие химические реакции [17]. Происходит ионный обмен, при котором катионы Na^+ и Ca^{2+} обмениваются с ионами гидроксония из раствора. В результате ионного обмена происходит формирование силанольных групп. Силанольные группы полимеризуются с образованием слоя силикагеля, обедненного ионами натрия и кальция. Отрицательно заряженные гидроксильные группы кремниевой кислоты притягивают ионы Ca^{2+} из модельного раствора физиологической жидкости, в том числе и кальций, перешедший в раствор из биостекла. Далее на положительно заряженную поверхность осаждаются фосфат-ионы. Таким образом, на поверхности биостекла образуется слой, состоящий в основном из фосфата кальция. Одной из причин неспособности легированных стекол с большим содержанием оксида висмута участвовать в биоактивных процессах является значительное снижение массовой доли всех элементов, задействованных в формировании покрытия.

Согласно общепринятой классификации С. Misch, значения рентгеноконтрастности костных тканей в зависимости от структуры находятся в диапазоне 350–1250 HU [18]. Рентгеноконтрастность исследуемых образцов пред-

ставлена в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что рентгеноконтрастность биостекла увеличивается в ~ 4 и ~ 7 раз при добавлении соответственно 5 и 10 мас. % Bi_2O_3 в состав материала. Рентгеноконтрастность образца 2 в 3.5 раза превышает максимальное значение рентгеноконтрастности костной ткани, что позволяет предложить этот состав в качестве добавки в пломбировочный материал или имплантаты для визуального контроля его размещения и дальнейшей эксплуатации рентгенологическими методами.

Для композитов, применяемых в восстановительной хирургии, растворимость материала крайне важна. Известно, что скорость растворения резорбируемого импланта должна соответствовать скорости роста собственной костной ткани во избежание образования зазора на границе кость–имплант. Скорость образования нативной костной ткани зависит от индивидуальных особенностей пациента, в том числе от возраста. В связи с этим необходимость в ис-

Таблица 2. Рентгеноконтрастность исследуемых образцов

№ образца	Количество Bi_2O_3 в образце, мас. %	Рентгеноконтрастность, HU
1	0	1150
2	5	4449
3	10	7761
4	20	>11000
5	40	>11000

кусственных материалах с разной скоростью резорбции сохраняется. Исследование деградации стекол в течение 120 ч проведено в условиях моделирования pH внутренней среды организма человека. Результаты представлены в табл. 3. Как показывают полученные данные, растворимость образцов в модельном растворе падает с увеличением содержания Bi_2O_3 в стекле. Допирование биостекла оксидом висмута в количестве 5 и 10 мас. % снижает растворимость на 19 и 34% соответственно. Таким образом, изменяя состав биостекла, можно получить композит с контролируемой биоактивностью и резорбируемостью. Биоактивные материалы с различной скоростью резорбции расширяют возможности выбора имплантов для конкретного пациента при необходимости регенерации и восстановления собственной костной ткани. Приведенные в табл. 3 данные об изменении в растворе концентрации висмута, кальция, натрия и кремния в зависимости от содержания в стеклах Bi_2O_3 свидетельствуют о структурной перестройке сетки стекла. Исследования, проведенные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в работе [19], показали, что поверхность висмут-содержащих стекол всегда обеднена висмутом, вследствие чего, как видно из табл. 3, затруднен его переход в раствор. Кроме того, склонность к гидролизу связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с образованием силанольных групп, вероятно, уменьшается при встраивании висмута в сетку стекла с образованием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Bi}$.

Химически стойкие образцы 4 и 5, не осаждающие гидроксиапатит на своей поверхности, могут претендовать на роль радиомодификаторов. Авторами [20] доказано, что атомы тяжелых элементов, заключенные в матрицу стекла, обладают радиосенсибилизационными свойствами, основанными на генерации вторичного излучения. Применение радиомодификаторов в лучевой терапии опухолей повышает эффективность лечения злокачественных новообразо-

ваний и уменьшает связанные с ним побочные эффекты. Доставку в организм к месту удаленной опухоли препарата, представляющего собой мелкодисперсный материал, желательно осуществлять во время операции, оставив его в операционной ране. Учитывая продолжительность лечения, возникает необходимость в препаратах, способных находиться в месте введения до полугода. Согласно проведенным исследованиям, потеря массы за 5 сут у образцов, содержащих 20–40 мас. % Bi_2O_3 , составляет 0.570–0.424%, т.е. эти материалы будут присутствовать в организме в месте введения более года. Следует отметить, что для изучения химической деградации (в соответствии с ГОСТ ISO 10993-14-2011) частицы измельчали до размеров 315–400 мкм. Растворимость более мелких частиц (~100–150 мкм), рекомендуемых для использования при лучевой терапии опухолей [20], будет выше. Теоретически материал с размером частиц до 150 мкм способен находиться в месте имплантации более 6 мес, что исключит необходимость повторного введения радиосенсибилизатора в течение всего срока лечения.

Введение материала в организм не должно приводить к хронической воспалительной реакции в зоне имплантации. В норме плазма крови и межклеточная жидкость организма имеют значения pH 7.37–7.44. Ткани чувствительны к колебаниям показателя pH за пределами этого диапазона. Сдвиг может привести к нежелательным последствиям или патологии – денатурации белков и разрушению клеток. Поэтому кислотно-щелочной баланс организмом жестко регулируется [21]. Воспалительный процесс – защитная реакция организма на увеличение pH в зоне имплантации. Этот процесс снижает pH. Однако, если условия повышенных значений pH сохраняются длительное время или эти значения слишком велики для подавления организмом, может возникнуть хроническая воспалительная реакция, приводящая к обширному разрушению

Таблица 3. Зависимость химической деградации образца и концентрации высвобождающихся в модельный раствор элементов от содержания Bi_2O_3

№ образца	Содержание Bi_2O_3 , мас. %	Химическая деградация A , %	Bi	Ca	Si	Na
			мг/л			
1	0	1.299	0	0.134	0.059	0.245
2	5	1.050	<0.0004	0.101	0.064	0.243
3	10	0.852	<0.0004	0.080	0.061	0.128
4	20	0.570	<0.0004	0.044	0.045	0.060
5	40	0.424	<0.0004	0.033	0.036	0.047

тканей. *In vitro* проведено исследование изменения pH модельной среды *трис*-HCl с уровнем pH 7.37 в зависимости от времени нахождения измельченных образцов в растворе. Результаты представлены на рис. 7.

Максимальное влияние на величину pH модельного раствора оказывает образец нелегированного стекла. В течение первых 24 ч его значение достигает 7.72, а затем за остальные 96 ч увеличивается до 7.84. Результаты наших исследований согласуются с данными [22]. В этой работе измельченное стекло Bioglass 45S5 было добавлено к культивируемым остеобластам с pH среды 7.31 ± 0.03 , что вызвало быстрое и длительное подщелачивание среды, которое сохранялось в течение 6 сут и достигало значений 7.71 ± 0.03 . Размер частиц используемого биостекла составлял 90–150 мкм. Влияние стекла Bioglass 45S5 на изменение значения pH модельного раствора (*трис*-раствор с уровнем pH 7.4) рассмотрено в работе [23]. Согласно этой работе, pH достигает значения 8.1 в первые 30 мин пребывания образца в *трис*-растворе и в течение последующих 2 сут повышается до 8.4. Следует отметить, что в экспериментах был использован материал со средним размером частиц ~ 2 мкм. Более высокое значение pH по сравнению с другими исследованиями объясняется увеличением площади поверхности резорбируемого материала, что еще раз доказывает влияние размера частиц на изменение pH при деградации. Как показывают наши исследования, Bi-содержащие стекла оказывают меньшее влияние на pH модельного раствора, чем нелегированное стекло. За 120 ч деградации образец 2 увеличивает pH

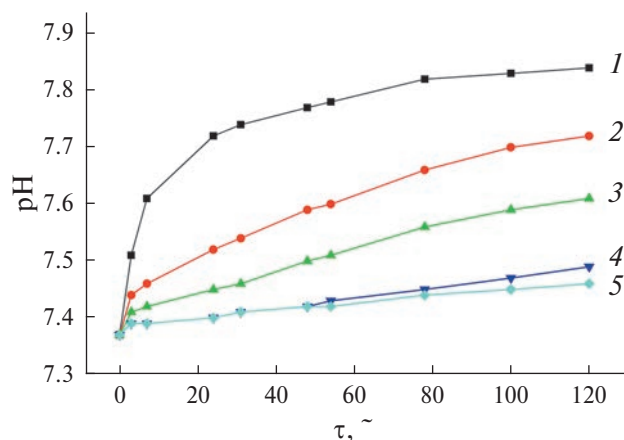


Рис. 7. Показатели pH модельного раствора при деградации стекла Bioglass 45S5, легированного Bi_2O_3 , мас. %: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5)

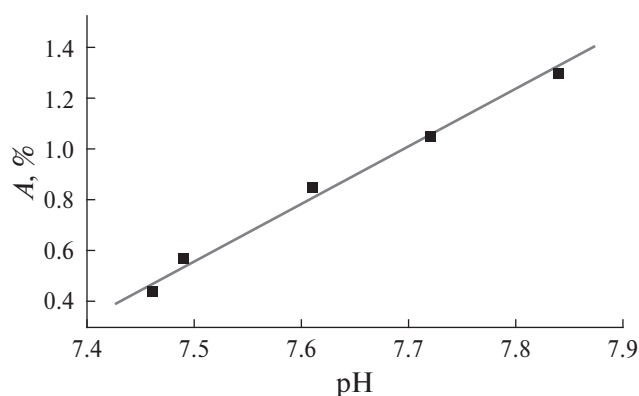


Рис. 8. Зависимость значений pH от химической деградации образца в модельном *трис*-растворе

среды до 7.73, образец 3 — до 7.61, 4 — до 7.49, 5 — до 7.46. Таким образом, растворяясь, образцы 4 и 5 фактически поддерживают pH в приемлемых для организма значениях. Динамика увеличения pH модельного раствора с течением времени носит нелинейный характер. Выход на плато для образца 1 обусловлен пределом растворимости, для остальных образцов этот предел не достигнут. Как известно [23], изменение pH среды при растворении биостекла связано с обменом ионов Na^+/H^+ . В связи с этим максимальное содержание натрия в растворе соответствует максимальное значение pH (табл. 3, рис. 7). Влияние образцов на изменение величины pH *трис*-раствора уменьшается с увеличением концентрации Bi_2O_3 в стекле. Это объясняется снижением растворимости материала, о чем свидетельствует линейный характер зависимости значений pH от химической деградации образца. График зависимости представлен на рис. 8.

Часто при создании легированных материалов на основе биоактивных стекол исследователи стараются сохранить такие свойства, как биоактивность, остеокондукция и остеостимуляция. Однако остеосаркома — это не единственный вид раковой опухоли, требующий лечения, поэтому применение остеостимулирующих материалов не всегда оправдано. Сохраняется необходимость в биоразлагаемых составах, продукты которых по окончании лечения выводятся из организма. Результаты исследований показывают, что материал, содержащий 20–40 мас. % Bi_2O_3 , заслуживает внимания и изучения в качестве радиомодификатора для применения против злокачественных образований мягких тканей. Исследования *in vivo* предложенных Bi-содержащих материалов позволят расширить

медицинское применение клинически используемых Bi -содержащих композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно проведенным исследованиям, стекло, содержащее 5–10 мас. % Bi_2O_3 , благодаря рентгеноконтрастности, биоактивности, уменьшению химической растворимости, снижению pH раствора при деградации может быть перспективным в инженерии костной ткани. Стекло, содержащее 20–40 мас. % Bi_2O_3 , благодаря рентгеноконтрастности, малой химической растворимости и незначительному изменению pH раствора при деградации может быть перспективным в качестве радиомодификатора и применяться при лучевой терапии злокачественных новообразований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN-2022-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hench L.L.* // J. Mater. Sci: Mater. Med. 2006. V. 17. P. 967.
<https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>
2. *Miguez-Pacheco V., Hench L.L., Boccaccini A.R.* // Acta Biomater. 2015. V. 13. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.11.004>
3. *Mazzoni E., Iaquina M.-R., Lanzillotti C. et al.* // Front. Bioeng. Biotechnol. 2021. V. 9. P. 613787.
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.613787>
4. *Wang R., Li H., Sun H.* // Encyclopedia of Environmental Health. 2019. P. 415.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11870-6>
5. *Shahbazi-Gahrouei D., Choghazardi Y., Kazemzadeh A. et al.* // IET Nanobiotechnol. 2023. V. 17. P. 302.
<https://doi.org/10.1049/nbt2.12134>
6. *Thomas F., Bialek B., Hensel R.* // J. Clin. Toxicol. 2011. V. 3. P. 4.
<https://doi.org/10.4172/2161-0495.S3-004>
7. *Pazarçeviren A.E., Tahmasebifar A., Tezcaner A. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 3791.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.164>
8. *Mohn D., Zehnder M., Imfeld T., Stark W.J.* // Int. Endod. J. 2010. V. 43. P. 210.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2591.2009.01660.x>
9. *Prasad S.S., Adarsh T., Anand A. et al.* // J. Mater. Res. 2018. V. 33. P. 178.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2017.442>
10. *Wang L., Long N.J., Li L. et al.* // Light Sci. Appl. 2018. V. 7.
<https://doi.org/10.1038/s41377-018-0007-z>
11. *Du J., Ding H., Fu S. et al.* // Front. Bioeng. Biotechnol. Sec. Nanobiotechnology. 2023. V. 10. P. 1098923.
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1098923>
12. *Khatua C., Bodhak S., Kundu B., Balla V.K.* // Materialia. 2018. V. 4. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.10.014>
13. *Heid S., Stoessel P.R., Tauböck T.T. et al.* // Biomed Glass. 2016. V. 2. P. 29.
<https://doi.org/10.1515/bglass-2016-0004/html>
14. *Pazarçeviren A.E., Evis Z., Keskin D., Tezcaner A.* // Biomed Mater. 2019. V. 14. P. 035018.
<https://doi.org/10.1088/1748-605X/ab007b>
15. *Kokubo T., Takadama H.* // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 2907.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
16. *Prasad S.S., Ratha I., Adarsh T. et al.* // J. Mater. Res. 2018. V. 33. P. 178.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2017.442>
17. *Rabiee M., Nazparvar N., Azizian M. et al.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 7241.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.140>
18. *Misch C.E.* // Int. J. Oral Implantol. 1990. V. 6. P. 23.
19. *Łączka M., Stoch L., Górecki J.* // J. Alloys Compd. 1992. V. 186. P. 279.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90015-2)
20. *Плотникова О.С., Грищенко Д.Н., Медков М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1219.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22090094>
21. *Смагулова З.Ш., Макарушко С.Г., Садыкова Х.М. и др.* // Здоровье. Медицинская экология. М.: Наука, 2009. Т. 39–40. С. 173.
22. *Silver I.A., Deas J., Erecińska M.* // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 175.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00173-3)
23. *Cerruti M., Greenspan D., Powers K.* // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 1665.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.07.009>

BIOGLASS 45S5 DOPED WITH Bi_2O_3 FOR MEDICAL USE**D. N. Grishchenko^{a,*}, M. A. Medkov^a**^a*Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia*^{*}*e-mail: grishchenko@ich.dvo.ru*

Bioglass 45S5 was doped with bismuth oxide in concentrations up to 40 wt.%. The amorphous nature of the synthesized glasses was confirmed by X-ray phase analysis. The influence of Bi_2O_3 on the properties of bioglass was studied. In a series of samples containing from 0 to 40 wt.% bismuth oxide, their characteristics change as follows: the pH values of the model medium during glass leaching decrease from 7.84 to 7.46; radiopacity increases from 1150 HU to values exceeding 11000 HU; chemical degradation drops from 1.299% to 0.424%; bioactivity decreases in the range of 0 – 10 wt.% and is absent in the range of 20–40 wt.% Bi_2O_3 . Glasses containing up to 10 wt.% Bi_2O_3 can find application in reconstructive surgery. They have radiopaque and bioactive properties. Glasses containing 20–40 wt.% Bi_2O_3 have high radiopacity, chemical resistance, and a slight effect on the pH of the medium when dissolved. They may be promising as radiomodifiers in the treatment of malignant neoplasms using radiation therapy.

Keywords: bioglass, bismuth-containing materials, radiomodifiers, pyrolysis of organic solutions

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМАНАТОВ $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ И $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 320–1050 К

© 2024 г. Л. Т. Денисова^{а, *}, Д. В. Белокопытова^а, Ю. Ф. Каргин^б, Г. В. Васильев^а,
Н. В. Белоусова^а, В. М. Денисов^а

^аСибирский федеральный университет,
пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Из оксидов CaO , Yb_2O_3 (Lu_2O_3) и GeO_2 обжигом на воздухе при температурах 1223–1423 К проведен твердофазный синтез $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Кристаллическая структура полученных германатов определена методом рентгеновской дифракции. Высокотемпературная теплоемкость в интервале температур 320–1050 К измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что полученные данные по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли:

$$C_p(\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = (416.4 \pm 0.40) + (72.67 \pm 2.30) \times 10^{-3} T - (50.13 \pm 0.19) \times 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = (450.0 \pm 1.75) + (15.46 \pm 1.90) \times 10^{-3} T - (78.67 \pm 1.60) \times 10^5 T^{-2}.$$

По этим результатам рассчитаны основные термодинамические свойства оксидных соединений.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты редкоземельных элементов, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24090079, EDN: JSUGAX

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксидные соединения на основе GeO_2 длительное время привлекают внимание исследователей [1–5]. Это связано с широкими возможностями их практического применения. При этом исследуются как известные соединения, так и полученные недавно. К последним можно отнести соединения с общей формулой $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (R – редкоземельные элементы) [6–10]. Поскольку они перспективны для применения в качестве материалов для лазеров и люминофоров, основное внимание исследователей было уделено изучению их кристаллической структуры и оптических свойств. Практически полностью отсутствуют сведения по теплофизическим свойствам этих соединений, тогда как использование таких материалов на практике предполагает знание их поведения в условиях эксплуатации при различных температурах. К подобным материалам относятся

соединения $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Диаграммы состояния систем $\text{CaO}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ полностью не построены, а имеющиеся данные относятся к граничащим бинарным системам. Для компьютерного моделирования фазовых равновесий необходимы надежные результаты по термодинамическим свойствам всех образующихся соединений. К настоящему времени данные о высокотемпературной теплоемкости соединений $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ имеются только для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [11], $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [12]. Для $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ получены данные только по коэффициентам уравнения Майера–Келли [13].

Цель настоящей работы – синтез, исследование высокотемпературной теплоемкости (320–1050 К) и расчет по экспериментальным данным термодинамических свойств германатов $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германаты $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ получали по стандартной керамической методике. Исходные оксиды CaO (ос. ч.), Yb_2O_3 (99.99%), Lu_2O_3 (99.98%) и GeO_2 (99.999%) предварительно прокаливали на воздухе при 773 К. Стехиометрическую смесь CaO , Yb_2O_3 и GeO_2 перетирали в агатовой ступке. Затем на гидравлическом прессе при давлении ~ 150 МПа формировали таблетки диаметром 20 мм и толщиной ~ 3 мм, которые обжигали на воздухе в тиглях из оксида бериллия. Поскольку температура плавления $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ неизвестна, температуру обжига подбирали экспериментально. При этом принимали во внимание инконгруэнтный характер плавления $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в области 1503–1523 К [14]. Обжиг вели при температурах 1223 (10 ч) и 1373 К (10 + 15 ч). После каждого цикла таблетки перетирали и снова прессовали. Контроль фазового состава осуществляли с помощью дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker с линейным детектором VANTEC-1 (CuK_α -излучение, $2\theta = 8^\circ\text{--}120^\circ$, шаг 0.014°). Уточнение Ритвельда проводили в программе TOPAS 4.2 [15]. Рентгенофазовый анализ показал, что в образцах содержится 30.74% основной фазы, а также $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, Yb_2GeO_5 и $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$. После этого состав был откорректирован до стехиометрического добавлением CaO и GeO_2 . После обжига при 1423 К (10 + 10 ч) содержание основной фазы увеличилось до 78.97% (основная примесь $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$). Дальнейший обжиг при этой температуре (4 раза по 10 ч) позволил увеличить содержание $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ до 96.66%. Дополнительный обжиг (3 раза по 10 ч) привел к содержанию основной фазы 98.51%. Добавление CaO и GeO_2 до стехиометрического состава и термообработка при 1373 (15 ч) и 1423 К (10 ч) с перетираниями и прессованием через каждые 5 ч позволили получить однофазные образцы $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

В то же время однофазный германат $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ по описанной выше технологии получить не удалось. Поэтому для его синтеза использовали другой метод. Предварительно прокаленные исходные оксиды гомогенизировали в планетарной шаровой мельнице PM 100 (Retsch, Германия; стаканы и мелящие шары из ZrO_2) в этаноле. После механоактивации в течение 6 ч при 250 об/мин образцы сушили и прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе при 1223 К в течение 10 ч. Затем гомогенизацию

в шаровой мельнице повторяли при тех же условиях с последующим обжигом при 1373 (20 ч) и 1403 К (10 ч). Содержание основной фазы после этого составляло 83.06% (основная примесь $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$). После добавления CaO и GeO_2 до стехиометрического состава образцы подвергали термической обработке при 1373 К в течение 10 ч (содержание целевого продукта увеличилось до 85.74%). Эту операцию снова повторяли с обжигом при 1423 К (20 ч). В результате получены однофазные образцы $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных германатов при комнатной температуре.

Параметры элементарных ячеек синтезированных германатов в сравнении с данными работы [16] приведены в табл. 1 и на рис. 2. Из рис. 2

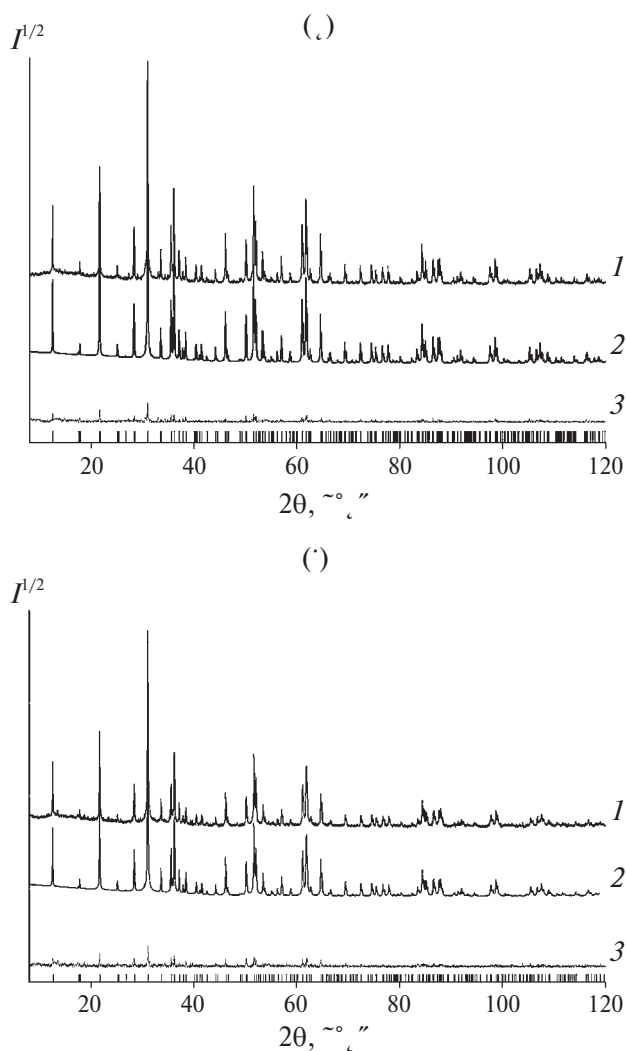


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (а) и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б) после уточнения методом Ритвельда; штрихи указывают расчетные положение рефлексов

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Параметры	$\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$		$\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	
	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$
Пр. гр.				
$a, \text{\AA}$	9.93093(6)	9.92787(7)	9.91164(5)	9.9123(3)
$c, \text{\AA}$	5.04018(4)	5.03951(4)	5.03201(4)	5.0293(3)
$V, \text{\AA}^3$	497.079	496.707	494.348	494.147
Источник	Настоящая работа	[16]	Настоящая работа	[16]

видно, что с уменьшением радиуса ионов РЗМ ($r_{R^{3+}}$) значения параметров (a , c и V) элементарной ячейки германатов $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ закономерно снижаются. Эти данные хорошо описываются линейными уравнениями:

$$a = (7.8668 \pm 0.0379) + (2.0943 \pm 0.0374) \times r_{R^{3+}}, \quad (1)$$

$$c = (4.1157 \pm 0.0284) - (0.9386 \pm 0.0279) \times r_{R^{3+}}, \quad (2)$$

$$V = (194.89 \pm 4.7799) - (306.6471 \pm 4.7067) \times r_{R^{3+}}. \quad (3)$$

Полученные нами параметры элементарной ячейки $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ достаточно хорошо согласуются с результатами [16]. Значения радиусов редкоземельных ионов взяты из работы [17].

Теплоемкость германатов измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии по стандартной методике на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия). Подробная методика экспериментов описана нами ранее [18]. Измерения проводили на воздухе в динамическом режиме, скорость нагревания составляла 20 град/мин. Ошибка измерения теплоемкости не превышала 2%. Полученные экспериментальные данные аппроксимировали с помощью лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot (Systat Software Inc., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами данные по высокотемпературной теплоемкости $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ показаны на рис. 3. Значения теплоемкости плавно увеличиваются с ростом температуры от 320 до 1050 К, а на зависимостях $C_p = f(T)$ нет разных экстремумов. Это дает основание считать, что у данных германатов в указанной области температур нет полиморфных превращений. Экспериментальные результаты по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера-Келли [19]:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (4)$$

которое для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ имеет соответственно следующий вид:

$$C_p = (416.4 \pm 2.1) + (72.67 \pm 2.30) \times 10^{-3} T - (50.13 \pm 0.19) \times 10^5 T^{-2}, \quad (5)$$

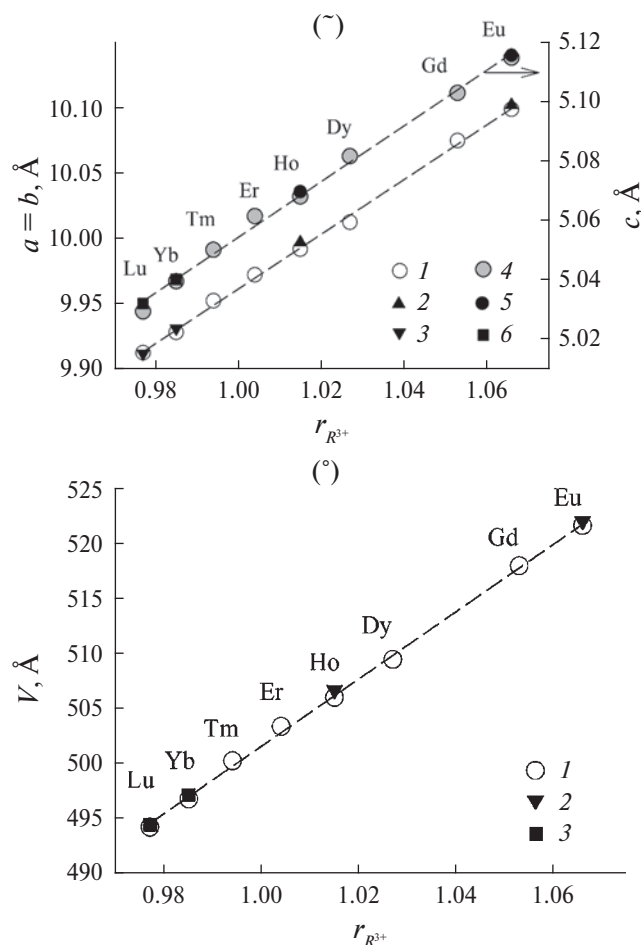


Рис. 2. Зависимости параметров a , c и V элементарной ячейки германатов $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ($R = \text{Eu} - \text{Lu}$) от ионного радиуса ионов РЗМ ($r_{R^{3+}}$): 1, 4 – [16]; 2, 5 – [12]; 3, 6 – настоящая работа (а); 1 – [16], 2 – [12], 3 – настоящая работа (б)

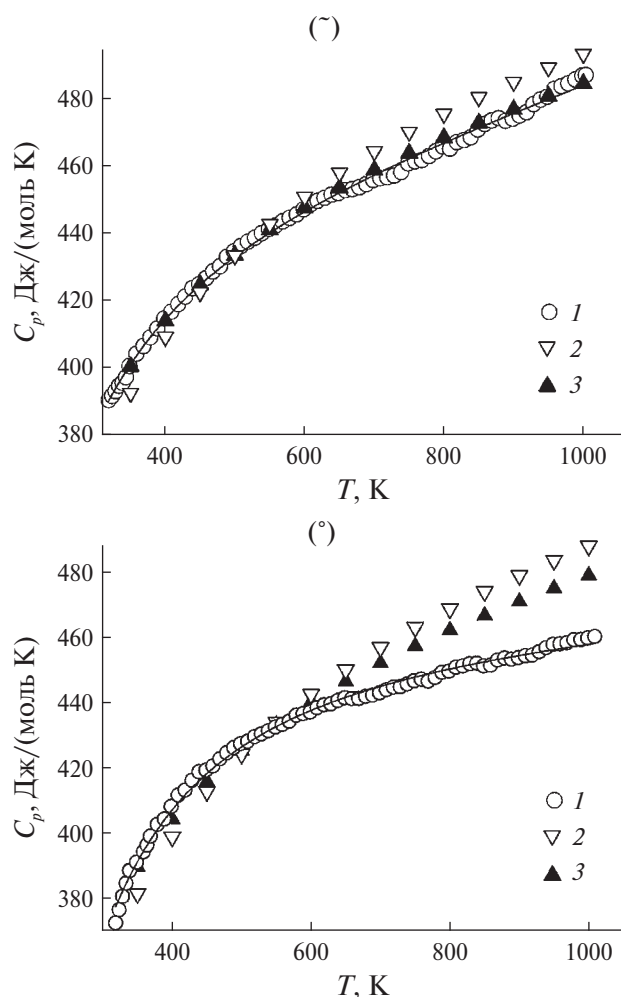


Рис. 3. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (а) и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б): 1 – эксперимент, 2 – расчет по уравнению (7), 3 – расчет по уравнению (8), сплошная линия – аппроксимирующая кривая

$$C_p = (450.00 \pm 1.75) + (15.46 \pm 1.90) \times 10^{-3} T - (78.67 \pm 1.) \times 10^5 T^{-2}. \quad (6)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (5) и (6) равны 0.9981 и 0.9980, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых составляют 1.73 и 1.43% соответственно.

Поскольку другие данные по теплоемкости германатов $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ отсутствуют, сравнение полученных нами зависимостей $C_p = f(T)$ проводили с рассчитанными по методу Неймана–Коппа (НК) [20, 21]. Расчет НК выполняли по следующим уравнениям:

$$C_p(\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = C_p(\text{CaO}) + C_p(\text{R}_2\text{O}_3) + 4C_p(\text{GeO}_2), \quad (7)$$

$$C_p(\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = C_p(\text{CaO}) + C_p(\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7) + 2C_p(\text{GeO}_2). \quad (8)$$

При этом исходили из того, что суммирование свойств более крупных “псевдокомпонентов” дает лучшее согласие с экспериментом [20, 22]. Для расчета C_p сложных оксидных соединений использовали следующие данные по температурной зависимости теплоемкости CaO [23], $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [24] и GeO_2 [25]. Полученные результаты показаны на рис. 3 (кривые 2 и 3). Можно отметить, что для германата $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений теплоемкости во всем исследованном интервале температур. В то же время для $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ такое совпадение наблюдается только до 600 К. Можно отметить, что расчет C_p по реакции (8) (НК₂) дает лучшее согласие с экспериментом по сравнению с расчетом по реакции (7) (НК₁).

Для расчета $C_p = f(T)$ используются и другие методы: 1) Эрдоса и Черны [26, 27], 2) Кубашевского [27, 28], 3) групповых вкладов [29]. В первом случае нужны значения теплоемкости вещества-эталоны, которые в литературе довольно часто отсутствуют. Во втором методе используется уравнение (4), параметры a , b и c которого рассчитываются при известных значениях $C_{p,298}$ и $T_{\text{пл}}$. Для германатов $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ сведения о температуре плавления отсутствуют. Достоинством метода групповых вкладов является отсутствие необходимости использования дополнительных сведений о свойствах анализируемых соединений. В его основе лежит уравнение:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (9)$$

параметры a , b , c , d которого в работе [29] приведены в виде таблиц. Расчет $C_p = f(T)$ по уравнению (9) показал (на рис. 3 эти данные не приведены), что только при низких температурах рассчитанные значения C_p близки к экспериментальным результатам. Затем по мере роста температуры наблюдается все большее их различие. Подобное явление было отмечено как самими авторами метода [29], так и в проведенном анализе использования метода групповых вкладов для прогнозирования температурной зависимости теплоемкости различных оксидных соединений [30].

Таблица 2. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости при 298 К с рассчитанными по модельным представлениям для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (Дж/(моль К))

Соединение	Эксперимент	НК ₁	НК ₂	ИМК
$\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	381.38	365.58 (–5.45)	378.72 (–0.70)	384.90 (0.92)
$\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	366.00	351.95 (–3.84)	366.32 (0.09)	377.10 (3.03)

Примечание. В скобках указано отклонение, %.

Значения $C_{p,298}$, найденные по уравнениям (5) и (6), можно сравнить с величинами, рассчитанными по различным модельным представлениям: НК₁, НК₂ и инкрементным методом Кумока (ИМК) [31]. Эти результаты приведены в табл. 2. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом дают НК₂ и ИМК.

На основании полученных данных по теплоемкости в изученном температурном интервале (уравнения (5) и (6)) рассчитаны термодинамические свойства $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Эти результаты приведены в табл. 3. Более низкие значения теплоемкости $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ по сравнению с таковыми для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ могут быть

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

T, К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$, Дж/(моль К)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(моль К)
$\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
320	390.6	—	—	—
350	400.9	11.88	35.47	1.54
400	414.2	32.27	89.92	9.24
450	424.5	53.25	139.3	21.00
500	432.8	74.69	184.5	35.11
550	439.9	96.51	226.1	50.61
600	446.2	118.7	264.6	66.86
650	451.8	141.1	300.6	83.47
700	457.1	163.8	334.3	100.2
750	462.0	186.8	366.0	116.9
800	466.6	210.0	395.9	133.4
850	471.1	233.5	424.3	149.7
900	475.4	257.1	451.4	165.7
950	479.6	281.0	477.2	181.4
1000	483.7	305.1	501.9	196.8
1050	487.7	329.4	525.6	211.9
$\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
320	378.1	—	—	—
350	391.2	11.55	34.48	1.49
400	407.0	31.53	87.82	9.00
450	418.1	52.17	136.4	20.50
500	426.3	73.29	180.9	34.35
550	432.5	94.76	221.9	49.56
600	437.4	116.5	259.7	65.52
650	441.4	138.5	294.9	81.82
700	444.8	160.6	327.7	98.23
750	447.6	183.0	358.5	114.5
800	450.1	205.4	387.5	130.7
850	452.2	228.0	414.8	146.6
900	454.2	250.6	440.7	162.3
950	456.0	273.4	465.3	177.6
1000	457.6	296.2	488.8	192.5
1050	459.1	319.1	511.1	207.2

*Примечание. $-\Delta G/T = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})]$.

обусловлены, по-видимому, следующим. Теплоемкость Lu_2O_3 при 298 К на 13.4% меньше, чем Yb_2O_3 [20]. Кроме того, температурная зависимость Lu_2O_3 идет ниже, чем Yb_2O_3 [32]. Поэтому вклад в общую теплоемкость будет меньше. Авторы [33] связывают меньшее значение теплоемкости $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по сравнению с $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ с лантаноидным сжатием.

В литературе отсутствуют сведения о значениях стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования соединений $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, поэтому мы их рассчитали методом групповых вкладов [34]. Они составили -4662.7 ± 46.6 , -4312.0 ± 64.6 кДж/моль и -4741.7 ± 46.6 , -4382.4 ± 64.5 кДж/моль соответственно для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германаты $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ получены твердофазным обжигом на воздухе стехиометрических смесей исходных оксидов. В интервале температур 320–1050 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость поликристаллических образцов синтезированных германатов. Установлено, что экспериментальные результаты по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли. По этим данным рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания в сфере науки ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет” (проект № FSRZ-2020-0013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И. и др. Германий, его соединения и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 599 с.
2. Piccinelli P., Lausi A., Bettinelli M. // J. Solid State Chem. 2013. V. 205. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.021>
3. Baklanova Y.V., Enyashin A.N., Maksimova L.G. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 6959. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.128>
4. Cui J., Li P., Cao L. et al. // J. Lumin. 2021. V. 237. P. 118170. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.11.118170>
5. He Y., Wei X., Wu Y. et al. // J. Solid State Chem. 2023. V. 322. P. 123980. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123980>
6. Зубков В.Г., Леонидов И.И., Тютюнник А.П. и др. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 9. С. 1635.
7. Melkozerova M.A., Tarakina N.V., Maksimova L.G. et al. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 59. P. 338. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2508-6>
8. Leonidov I.I., Petrov V.P., Chernyshev V.A. et al. // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. P. 8090. <https://doi.org/10.1021/jp410492a>
9. Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.08.007>
10. Tatarina N.V., Zubkov V.G., Leonidov I.I. et al. // Z. Kristallogr. Suppl. 2009. V. 30. P. 401. <https://doi.org/10.1524/zksu.2009.0059>
11. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 432. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22040030>
12. Галиахметова Н.А., Денисова Л.Т., Васильев Г.В. и др. // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. № 10. С. 1821. <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.56332.102>
13. Васильев Г.В., Коваленко К.Р., Денисова Л.Т. // Сб. тез. докл. X Всерос. конф. Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов. СПб.: ЛЕМА, 2023. С. 154.
14. Yamana H., Tanimura R., Yamada T. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.023>
15. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
16. Zubkov V.G., Tarakina N.V., Leonidov I.I. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1186. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.027>
17. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
18. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
19. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
20. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
21. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>

22. Успенская И.А., Иванов А.С., Константинова Н.М., Куценок И.Б. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1302.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090291>
23. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
24. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1007.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090021>
25. Осина Е.Л. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 2. С. 223.
<https://doi.org/10.7868/S0040364417020120>
26. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
27. Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фурсова Е.Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 208 с.
28. Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
29. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
<https://doi.org/10.1021/ie9501485>
30. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. // Ceram. Silik. 2002. V. 46. P. 29.
31. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
32. Zinkevich M. // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 597.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
33. Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov N.V. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
34. Mostafa A.T.G.M., Eakman J.M., Yarbrow S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577.

SYNTHESIS AND STUDY THERMODYNAMIC PROPERTIES OF GERMANATES $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ AND $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ THE RANGE 320–1000 K

L. T. Denisova^{a,*}, D. V. Belokopytova^a, Yu. F. Kargin^b,
G. V. Vasil'ev^a, N. V. Belousova^a, V. M. Denisov^a

^aSiberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bSiberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia c Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Solid-phase synthesis of $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ was carried out from the initial oxides of CaO, Yb_2O_3 (Lu_2O_3) and GeO_2 by firing in air at temperatures of 1223–1423 K. The crystal structure of the synthesized germanates was determined by X-ray diffraction. The high-temperature heat capacity in the temperature range of 320–1050 K was measured by differential scanning calorimetry. It has been established that the obtained data on heat capacity are well described by the Mayr-Kelly equation:

$$\begin{aligned} C_p(\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) &= (416.4 \pm 0.40) + (72.67 \pm 2.30) \times 10^{-3} T - (50.13 \pm 0.19) \times 10^5 T^{-2}, \\ C_p(\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) &= (450.0 \pm 1.75) + (15.46 \pm 1.90) \times 10^{-3} T - (78.67 \pm 1.60) \times 10^5 T^{-2}. \end{aligned}$$

Based on these results, the main thermodynamic properties of oxide compounds were calculated.

Keywords: solid-phase synthesis, rare-earth germanates, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties

СИНТЕЗ ТРИЭТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ АМИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *клозо*-БОРАТНЫХ АНИОНОВ $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ И $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2024 г. М. Н. Рябчикова^а, А. В. Нелюбин^б, И. Н. Клюкин^б, Н. Ю. Карпеченко^{с, д},
А. П. Жданов^{б, *}, К. Ю. Жижин^б, Н. Т. Кузнецов^б

^аНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Мясницкая ул., 20, Москва, 101000 Россия

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

^сНациональный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России,
Каширское ш., 23, Москва, 115522 Россия

^дРоссийский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова Минздрава России,
Отдел медицинской химии и токсикологии ИФМХ,
ул. Островитянова, 1, стр. 1, Москва, 117513 Россия

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

Поступила в редакцию 19.04.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Получен ряд производных амидинового типа *клозо*-дека- и додекаборатного анионов с триэтиламмониевыми катионами. Строение соединений установлено методами мультитядерной ЯМР-спектроскопии и ESI-масс-спектрометрии. Методом МТТ исследована цитотоксичность всех полученных соединений на четыре клеточных линиях. Показано, что природа катиона не влияет на цитотоксичность замещенных *клозо*-боратов.

Ключевые слова: *клозо*-додекаборатный анион, *клозо*-боратные анионы, бор-нейтронозахватная терапия, токсичность, МТТ

DOI: 10.31857/S0044457X24090086, EDN: JSUCSO

ВВЕДЕНИЕ

Высшие бороводородные анионы находят применение при разработке новых типов противовирусных и противомикробных препаратов [1–8], препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) [9–12]. Новые области применения кластерных анионов бора – это создание магнитных материалов [13, 14], катализаторов и каталитических систем [15–19], а также разработка электронных устройств [20–23].

Поиск новых борсодержащих агентов для БНЗТ в настоящее время сосредоточен вокруг введения различных векторных заместителей в высшие *клозо*-боратные анионы. Для получения такого типа производных в основном применяются методы мягкой модификации предварительно введенного в кластерный остов заместителя [24–27] или реакции *in situ*-за-

мещения, также протекающие в мягких условиях [28–30].

Основным недостатком исследований биологической активности синтезируемых соединений является высокая вариативность условий проведения исследований [31]. Одним из таких условий является природа используемых противоионов. Это затрудняет соотнесение результатов токсикологических исследований новых и уже синтезированных препаратов. В настоящей работе синтезирован ряд производных борированных амидинов *клозо*-дека- и додекаборатного анионов в виде триэтиламмониевых солей. Методом МТТ изучена цитотоксичность полученных соединений, проведено их сравнение с аналогичными соединениями, содержащими в своем составе в качестве противоиона натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ регистрировали для растворов исследуемых соединений в CD_3CN . Для регистрации спектров ^1H и $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ в качестве внутренних стандартов использовали сигналы дейтерированного растворителя, для регистрации спектров $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ использовали внешний стандарт — раствор $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре ФТ-08 Инфралюм в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Регистрацию спектров проводили в виде таблеток KBr с содержанием вещества 2 мас. %.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в подходящем растворителе записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu). Масс-спектры регистрировали в режиме непосредственного введения. Ширина спектрального окна m/z составляла от 100 до 1000 Да, напряжение детектора — 1.55 кВ, скорость распыления — 1.50 л/мин, напряжение ЭСИ — 4.50 кВ.

Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ-ВЭЖХ) была проведена на изократической ВЭЖХ-системе Knauer: детектор PDA Smartline 2800, насос Smartline 1000, колонка Диасфер-110-C18 $250 \times 4.6\text{ мм}$. Объем введенного образца 20 мкл. Элюент А — 99.8/0.2 $\text{H}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$, элюент В — 100% MeCN.

Определение цитотоксичности проводили на четырехклеточных линиях: NKE (эпителий почки человека), HaCaT (кератиноциты человека), U251 (глиобластома человека) и Her2 (карцинома гортани человека). Все клеточные линии культивировали в стандартной среде DMEM (ПанЭко, Россия) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки (ПанЭко, Россия) и пенициллин-стрептомицина (50 ед./мл) (ПанЭко, Россия) при 37°C в 5%-ном CO_2 . Для проведения экспериментов клетки помещали в 96-луночные планшеты (SPL Lifesciences, Корея) по 4×10^3 клеток/луночка в 180 мкл культуральной среды. Через 24 ч вносили водные растворы исследуемых соединений в конечном объеме 20 мкл/луночка и инкубировали 72 ч при 37°C в 5%-ном CO_2 . По истечении этого времени в каждую лунку добавляли по 10 мкл раствора реагента МТТ (5 мг/мл, ПанЭко, Россия) и оставляли еще на 3.5 ч. Образовавшийся в клетках формазан растворяли в 100 мкл диметилсульфоксида (ПанЭко, Россия). Оптическую плотность раствора измеряли с помощью

мультилуночного спектрофотометра MultiScan MCC 340 (Labsystems, США) при длине волны 540 нм. Эксперимент для каждого соединения повторяли не менее трех раз. Концентрацию соединений, дающую 50% максимального токсического эффекта (IC_{50}), рассчитывали из кривых титрования. Статистическую обработку полученных данных выполняли с помощью пакета программ Excel (Microsoft, США).

Растворители и реагенты марок “х. ч.” и “о. с. ч.” приобретали в коммерческих источниках (Химмед, ABCR, Sigma-Aldrich) и использовали без дополнительной очистки.

(Et_3NH)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCCH}_3)$] (1). Навеску (Et_3NH) $_2$ [$\text{B}_{12}\text{H}_{12}$] (700 мг, 2 ммоль) суспендировали в 15 мл ацетонитрила и добавляли 500 мкл свежеперегнанной трифторуксусной кислоты. Смесь нагревали в стеклянном автоклаве до 150°C в течение 30 мин. После охлаждения раствор концентрировали на роторном испарителе до образования кристаллов, добавляли 10 мл уксусной кислоты и фильтровали образующийся осадок. Осадок промывали на фильтре уксусной кислотой ($3 \times 10\text{ мл}$), диэтиловым эфиром и сушили в динамическом вакууме. Выход целевого продукта составил 390 мг (68%). Спектры полученного продукта соответствуют литературным данным [32].

(Et_3NH)[$2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NCCH}_3)$] (2) получали по аналогичной методике. Выход целевого продукта составил 387 мг (74%).

(Et_3NH)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)$] (3). В 10 мл метанола растворяли 150 мг (0.5 ммоль) соединения 1 и 137 мг (1 ммоль) Et_3NHCl , приливали 5 мл водного раствора аммиака и кипятили реакционную смесь до образования гомогенного раствора. После охлаждения раствора целевой продукт отфильтровывали, промывали холодной дистиллированной водой, перекристаллизовывали из воды и сушили в динамическом вакууме.

Выход (Et_3NH)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)$] составил 125 мг (84%).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): -7.0 (с, 1В, В–N), -16.0 (с, 10В, В–Н(В(2–11))), -17.5 (с, 1В, В–Н(В12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 7.55 (уш. с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{--CH}_3$), 6.63 (уш. с, 2Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{--CH}_3$, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{--CH}_3$), 5.51 (уш. с, 1Н, Et_3NH), 3.16 (к, 6Н, Et_3NH), 2.04 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})\text{--CH}_3$), 1.25 (т, 9Н,

Et_3NH), 2.5–0.0 (уш. м, 11H, B–H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 166.4, ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 48.1 (Et_3NH), 21.0 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 9.1 (Et_3NH). ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3427, 3352, 3341, 3286, 3251, 3163 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2497 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1662 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) m/z = 199.2581 (найдено для $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 199.2362).

(Et_3NH)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$)] (4) получали по аналогичной методике. Выход (Et_3NH) $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)]$ составил 87 мг (62%).

^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 0.4 (д, 1B, B(10), $J^{\text{B}-\text{H}} = 145$ Гц), –6.2 (д, 1B, B(1), $J^{\text{B}-\text{H}} = 142$ Гц), –17.3 (с, 1B, B(2)), –26.4 (д, 4B, B(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B}-\text{H}} = 130$ Гц), –26.8 (д, 3B, B(4, 7, 8), $J^{\text{B}-\text{H}} = 123$ Гц). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 7.83 (уш. с, 1H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 6.72 (уш. с, 1H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 6.34 (уш. с, 1H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$) 4.25 (уш. с, 1H, Et_3NH), 3.23 (к, 6H, Et_3NH), 1.99 (с, 3H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.31 (т, 9H, Et_3NH), –0.95–1.80 (м, 9H, B_{10}H_9). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 167.9 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 48.0 (Et_3NH), 19.9 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$). ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3423, 3358, 3347, 3280, 3163 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2450 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1663 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) m/z = 175.2225 (найдено для $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 175.2238).

(Et_3NH)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})\text{CH}_3$)] (5). В 10 мл ацетонитрила растворяли 150 мг (0.5 ммоль) соединения **1** и 342 мг (2.5 ммоль) *n*-аминобензойной кислоты. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Реакционную массу упаривали на ротаторном испарителе. К твердому остатку приливали 20 мл 1н раствора соляной кислоты и 20 мл дихлорметана и перемешивали в течение ночи. Полученный продукт отфильтровывали и промывали 10 мл 1н раствора соляной кислоты и 20 мл холодной дистиллированной воды. Продукт сушили в динамическом вакууме. Выход (Et_3NH)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})\text{CH}_3)$] составил 200 мг (95%).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): –7.2 (с, 1B, B–N), –15.7 (м, 11B, B–H(B(2–11))), B–H(B(12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 9.96 (уш. с, 1H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 8.02 (д, 2H, C_6H_4 , $J = 8.63$ Гц), 7.31 (м, 3H, C_6H_4 , $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 6.58 (уш. м, 1H, Et_3NH), 3.14 (м, 6H, Et_3NH), 2.20 (с, 3H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.24 (т, 9H, Et_3NH), 2.5–0.0 (уш. м, 11H, B–H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-

спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 167.0 (COOH), 165.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 141.4, 132.0, 129.2, 125.2 (C_6H_4), 48.1 (Et_3NH), 20.0 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 9.2 (Et_3NH). ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3352, 3223, 3133 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2493 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1696 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1662 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) m/z = 319.2792 (найдено для $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 319.2801).

(Et_3NH)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})\text{CH}_3$)] (6) получали по аналогичной методике. Выход (Et_3NH)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})\text{CH}_3)$] составил 166 мг (83%).

^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 0.6 (д, 1B, B(10), $J^{\text{B}-\text{H}} = 147$ Гц), –6.4 (д, 1B, B(1), $J^{\text{B}-\text{H}} = 143$ Гц), –17.3 (с, 1B, B(2)), –26.3 (д, 4B, B(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B}-\text{H}} = 130$ Гц), –29.4 (д, 3B, B(4, 7, 8), $J^{\text{B}-\text{H}} = 135$ Гц). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 10.2 (уш. с, 1H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 8.04 (д, 2H, C_6H_4 , $J = 8.58$ Гц), 7.35 (д, 2H, C_6H_4 , $J = 8.59$ Гц), 6.98 (уш. с, 1H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 6.78 (уш. м, 1H, Et_3NH), 3.16 (м, 6H, Et_3NH), 2.14 (с, 3H, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.25 (т, 9H, Et_3NH), –0.95...–1.80 (м, 9H, B_{10}H_9). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 167.1 (COOH), 165.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 141.8, 132.1, 128.7, 124.4 (C_6H_4), 48.1 (Et_3NH), 20.0 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 9.2 (Et_3NH). ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3352, 3221, 3133 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2525, 2478 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1699 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1661 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) m/z = 295.2461 (найдено для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 295.2450).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отрицательный заряд кластерного остова предполагает наличие в составе препаратов противоионов, которые могут оказывать влияние на поведение препарата в организме. В настоящее время при получении замещенных производных *клозо*-боратных анионов в основном используют *n*-тетрабутиламмониевый катион, что объясняется удобством проведения синтетических операций. Однако данный катион не подходит для биологических экспериментов, в первую очередь из-за малой растворимости замещенных *клозо*-боратов с тетрабутиламмониевым катионом в воде. Для получения водорастворимых форм исследуемых соединений требуется их перевод в натриевые соли, что добавляет минимум две стадии к процессу синтеза [33], снижает выход целевых производных и зачастую требует проведения хроматографической очистки по-

лучаемых продуктов. В то же время некоторые авторы используют в своих исследованиях триэтиламмониевые соли замещенных кластерных анионов [4, 32]. В ряде работ также рассматриваются биологические свойства производных с данным катионом в отношении патогенных бактерий [5]. Для подтверждения влияния на токсичность только структуры аниона приводится сравнение с хлоридом триэтиламмония. Не изучено также влияние природы борного кластера $[B_n H_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) на токсичность их производных, содержащих одинаковые экзополіэдрические заместители.

В настоящей работе исследовано влияние природы кластерного остова на цитотоксичность амидинов на их основе (рис. 1).

На первом этапе работы были синтезированы замещенные амидин-клозо-дека- и додекабораты на основе *para*-аминобензойной кислоты и аммиака. Целевые производные получали по модифицированной методике [34]. В случае производных **3** и **4** использование избытка аммиака в сочетании с триэтиламмониевым катионом приводит к частичному обмену катионов. Образующаяся аммониевая соль вида $NH_4[B_n H_{n-1} NH=C(NH_2)CH_3]$ хорошо растворима в воде и удаляется на этапе выделения, однако это является причиной снижения выхода целевых продуктов. Для решения данной проблемы

использовали добавку 2 эквивалентов хлорида триэтиламмония, что позволило увеличить выход продуктов практически до количественного. Относительно низкий выход в случае производного **4** связан с потерями при перекристаллизации.

В случае производных **5** и **6** не наблюдалось образования продуктов с катионом на основе аминокислоты. Получаемые производные кристаллизуются с чистотой, пригодной для биологических исследований, из смеси вода–дихлорметан при $pH < 2$.

Исследование цитотоксичности синтезированных соединений проводили методом МТТ на клеточных линиях, аналогичных использованным нами ранее [34].

Все исследованные соединения оказались малотоксичными (табл. 1). Токсический эффект в той или иной степени проявляется только при высоких концентрациях. При этом наибольшей токсичностью обладает соединение **3** для всех клеточных линий. Его IC_{50} лежит в диапазоне 1.75–4.4 мМ. Наименьшую токсичность продемонстрировало соединение **4**. IC_{50} для клеточной линии HaCaT составило 8.033 ± 0.722 мМ. Для других клеточных линий IC_{50} лежит в диапазоне более высоких концентраций и его точное измерение затруднено в связи с ограниченной раство-

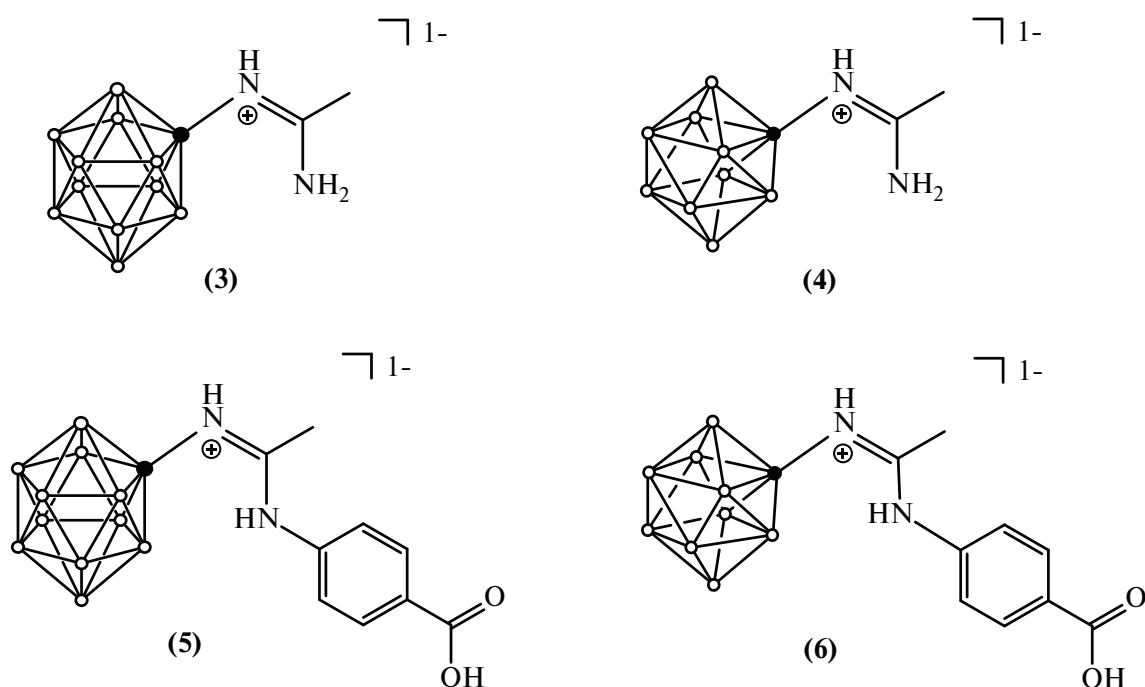


Рис. 1. Строение амидин-клозо-боратов

Таблица 1. IC_{50} соединений 3–6, выраженное в мМ; 72 ч

Соединение	Линии клеток			
	NKE	HaCaT	U251	Hep2
$(Et_3NH)[B_{10}H_9NH=C(NH_2)CH_3]$	Не токсично в диапазоне до 4.5	8.033 ± 0.722	Не токсично в диапазоне до 4.5	Не токсично в диапазоне до 4.5
$(Et_3NH)[B_{10}H_9NH=C(NHC_6H_4COOH)CH_3]$	7.025 ± 0.909	5.067 ± 0.371	Не токсично в диапазоне до 5	8.7 ± 0.361
$(Et_3NH)[B_{12}H_{11}NH=C(NH_2)CH_3]$	2 ± 0.163	1.75 ± 0.204	4.4 ± 0.245	2.25 ± 0.041
$(Et_3NH)[B_{12}H_{11}NH=C(NHC_6H_4COOH)CH_3]$	Не токсично в диапазоне до 2.4	4.7 ± 0.081	Не токсично в диапазоне до 2.4	4.7 ± 0.327

римостью соединения и условиями проведения эксперимента. Данное соединение не оказывает токсического воздействия на все четыре клеточные линии в пределах 45 мМ. При концентрации 9 мМ выживаемость клеточных линий NKE, U251 и Hep2 составляет 60–80%. IC_{50} для соединения 6 лежит в диапазоне 5–9 мМ в зависимости от клеточной линии. Для клеточной линии U251 IC_{50} лежит в области более высоких концентраций и не может быть точно определено в связи с ограничениями, накладываемыми условиями проведения эксперимента. Соединение 5 обладает одинаковым IC_{50} – 4.7 мМ для клеточных линий HaCaT и Hep2. Для клеточных линий NKE и U251 при концентрации 4.7 мМ выживаемость составляет >70%. Четыре исследованных соединения оказались наиболее токсичными в отношении клеточной линии HaCaT и практически не токсичными для клеточной линии U251.

Сравнение полученных данных для триэтиламмониевой соли производного 3 и его натриевой соли, исследованной ранее, показывает сходный уровень цитотоксичности на всех исследованных клеточных линиях (табл. 2).

Влияние природы кластерного аниона в целом демонстрирует тенденцию к большей ток-

сичности производных *клозо*-додекаборатного аниона. Данный факт связан с меньшей растворимостью его триэтиламмониевых солей в воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что природа противоиона в целом незначительно влияет на цитотоксичность солей кластерных анионов бора. Гораздо большее влияние оказывает растворимость полученных соединений в воде. Таким образом, триэтиламмонийные соли замещенных кластерных анионов можно использовать при проведении биологических исследований, однако необходимо предпринимать меры для снижения влияния фактора растворимости на получаемые результаты.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10292), <https://rscf.ru/project/21-73-10292/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Druzina A.A., Grammatikova N.E., Zhidkova O.B. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 9. P. 2920. <https://doi.org/10.3390/molecules27092920>

Таблица 2. Сравнение IC_{50} соединения 3 с различными катионами, выраженное в мМ; 72 ч

Линия клеток	Na(3)	$Et_3NH(3)$
NKE	3.27	2.00
HaCat	4.77	1.75
U251	3.2	4.40
Hep2	6.55	2.25

2. Różycka D., Leśnikowski Z.J., Olejniczak A.B. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 881. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.11.037>
3. Vaňková E., Lokočová K., Maňáková O. et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 899. P. 120891.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.120891>
4. Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
5. Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al. // ACS Cent. Sci. 2022. V. 8. № 3. P. 322.
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
6. Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 834. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
7. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 421.
<https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
8. Matveev E.Yu., Garaev T.M., Novikov S.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 670.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600533>
9. Seneviratne D.S., Saifi O., Mackeyev Y. et al. // Cells. 2023. V. 12. № 10. P. 1398.
<https://doi.org/10.3390/cells12101398>
10. Novopashina D.S., Vorobyeva M.A., Venyaminova A. // Front. Chem. 2021. V. 9.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.619052>
11. Kaniowski D., Kulik K., Ebenryter-Olbińska K. et al. // Biomolecules. 2020. V. 10. № 5. P. 718.
<https://doi.org/10.3390/biom10050718>
12. Kanygin V., Zaboronok A., Taskaeva I. et al. // J. Fluoresc. 2021. V. 31. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1007/s10895-020-02637-5>
13. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 786.
<https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
14. Shakirova O.G., Daletskii V.A., Lavrenova L.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 650.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613060211>
15. Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
16. Wang Z., Wang Z., Ma X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 60. P. 30750.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.196>
17. Wang Z., Liu Y., Zhang H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 566. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.047>
18. Deng X., Liu X., Xia S. et al. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2023. V. 677. P. 132352.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.132352>
19. Emin Kilic M., Jena P. // J. Phys. Chem. Lett. 2023. V. 14. № 39. P. 8697.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c02222>
20. Duchêne L., Kim D.H., Song Y.B. et al. // Energy Storage Mater. 2020. V. 26. № July 2019. P. 543.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.027>
21. Gigante A., Duchêne L., Moury R. et al. // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 21. P. 4832.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201902152>
22. Deysher G., Chen Y.-T., Sayahpour B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 42. P. 47706.
<https://doi.org/10.1021/acsmi.2c12759>
23. Duchêne L., Remhof A., Hagemann H. et al. // Energy Storage Mater. 2020. V. 25. № August. P. 782.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.032>
24. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. V. 11. № 8. P. 977.
<https://doi.org/10.1039/b715363e>
25. Prikaznov A.V., Bragin V.I., Davydova M.N. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2007. V. 72. № 12. P. 1689.
<https://doi.org/10.1135/cccc20071689>
26. Ryabchikova M.N., Neumolotov N.K., Nelyubin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 14. P. 1923.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623603252>
27. Al-Joumhawy M.K., Chang J.C., Sabzi F. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 7.
<https://doi.org/10.3390/molecules28073245>
28. Kaszyński P., Ringstrand B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 22. P. 6576.
<https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
29. Tokarz P., Kaszyński P., Domagała S. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.07.035>
30. Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 10. P. 2616.
<https://doi.org/10.1002/chem.201805392>
31. Järvinen J., Pulkkinen H., Rautio J. et al. // Pharmaceutics. 2023. V. 15. № 12. P. 2663.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15122663>
32. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
<https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
33. Nishimura K., Harrison S., Kawai K. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2022. V. 72. P. 128869.
<https://doi.org/10.1016/J.BMCL.2022.128869>
34. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391.
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>

SYNTHESIS OF TRIETHYLAMMONIUM SALTS OF AMIDINE DERIVATIVES OF *closo*-BORATE ANIONS $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ AND $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ AND INVESTIGATION OF THEIR CYTOTOXIC PROPERTIES

M. N. Ryabchikova^a, A. V. Nelyubin^b, I. N. Klyukin^b, N. Yu. Karpechenko^{c, d},
A. P. Zhdanov^{b, *}, K. Yu. Zhizhin^b, N. T. Kuznetsov^b

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

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

^cBlokhin National Medical Research Center of Oncology, Ministry of Health of the Russian Federation,
Moscow, 115522 Russia

^dDepartment of Medicinal Chemistry and Toxicology, Pirogov Russian National Research Medical University,
Moscow, 117513 Russia

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

A series of amidine derivatives of *closo*-deca- and dodecaborate anions with triethylammonium cations were obtained in this work. The structure of the compounds was established by multinuclear NMR spectroscopy, ESI-mass spectrometry. Cytotoxicity was investigated for all obtained compounds by MTT method on 4 cell lines. It was shown that the nature of the cation does not affect the cytotoxicity of substituted *closo*-borates.

Keywords: *closo*-dodecaborate anion, cluster boron anions, BNCT, cytotoxicity, MTT test

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТА $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

© 2024 г. Л. Т. Денисова^{а,*}, Д. В. Белокопытова^а, Ю. Ф. Каргин^б,
Г. В. Васильев^а, В. М. Денисов^а, В. В. Белецкий^а

^аСибирский федеральный университет,
пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 13.05.2024 г.

Принята к публикации 15.05.2024 г.

Твердофазным методом из CaCO_3 , Y_2O_3 и GeO_2 обжигом на воздухе при температуре 1773 К получен ортогерманат $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. С помощью рентгеновской дифракции уточнена его кристаллическая структура (пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $a = 12.80255(14)$ Å, $V = 2098.34(7)$ Å³). Теплоемкость полученного оксидного соединения в интервале температур 320–1000 К измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании экспериментальных результатов рассчитаны термодинамические свойства $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты редкоземельных элементов, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24090093, EDN: JSTXYO

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается устойчивый интерес исследователей к соединениям с общей формулой $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$) [1–8]. Это связано с перспективами их применения в лазерной технике, медицине, в качестве СВЧ-диэлектриков и в матрицах для люминофоров. В зависимости от размера ионного радиуса редкоземельных элементов для соединений $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ наблюдаются две структуры: силикокарнотитовая ($\text{R} = \text{Pr}–\text{Dy}$) и гранатоподобная ($\text{R} = \text{Er}–\text{Lu}$) [1]. К подобным соединениям относятся и $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Кристаллы системы $\text{CaO}–\text{Y}_2\text{O}_3–\text{GeO}_2$ можно разделить на две группы: германаты с конечными германоокислородными мотивами (оксиортогерманаты (Y_2GeO_5), ортогерманаты (Ca_2GeO_4 , $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), пирогерманаты ($\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$), триортогерманаты ($\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$)) и германаты с бесконечными германоокислородными мотивами (цепочечные германаты (CaGeO_3), слоистые (CaGe_2O_5), каркасные (GeO_2)) [9]. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}–\text{Y}_2\text{O}_3–\text{GeO}_2$ полностью не построена. Имеется только изотермиче-

ское сечение при 1473 К [9]. Отмечено наличие следующих тройных соединений: $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_{1.2}\text{Y}_{2.8}\text{Ge}_2\text{O}_{9.4}$. Для термодинамического моделирования такой диаграммы состояния необходимы надежные данные по термодинамическим свойствам всех образующихся соединений. К настоящему времени такие данные имеются для Ca_2GeO_4 [10, 11], $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [12].

Цель настоящей работы – синтез германата $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, уточнение его кристаллической структуры, определение высокотемпературной теплоемкости и расчет по этим результатам термодинамических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ получали твердофазным методом из CaCO_3 (х. ч.), Y_2O_3 (ос. ч.) и GeO_2 (99.99%). Для этого предварительно прокаленные при 773 К исходные реактивы гомогенизировали в агатовой ступке. Затем прессовали таблетку массой 10 г и диаметром 0.02 м, которую обжигали на воздухе при 1773 К в тече-

ние 6 ч в закрытом тигле. Экспериментально установлено, что для получения однофазного стехиометрического соединения $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в исходную смесь необходимо вводить 0.5% GeO_2 . Контроль фазового состава синтезированного германата проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 Advance, CuK_α -излучение, линейный детектор VANTEC 1, $2\theta = 8^\circ\text{--}140^\circ$, шаг 0.02°). Полученный кальций-иттриевый германат имеет структуру граната, параметры его элементарной ячейки в сравнении с результатами других авторов приведены в табл. 1. Из нее следует, что эти данные согласуются между собой. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры приведены в табл. 2.

Высокотемпературную теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия) методом непрерывного нагревания в интервале температур 320–1000 К с шагом 5 К в атмосфере воздуха в закрытых платиновых тиглях, используя специальные держатели TG+DSC 6.226.1–72+S. Методика измерения теплоемкости подробно описана в работах [15, 16]. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Обработку полученных экспериментальных данных проводили при помощи лицензионной программы Systat Sigma Plot 12.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ показано на рис. 1. Значения C_p закономерно увеличиваются с ростом температуры, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет каких-либо экстремумов. Это позволяет принять, что

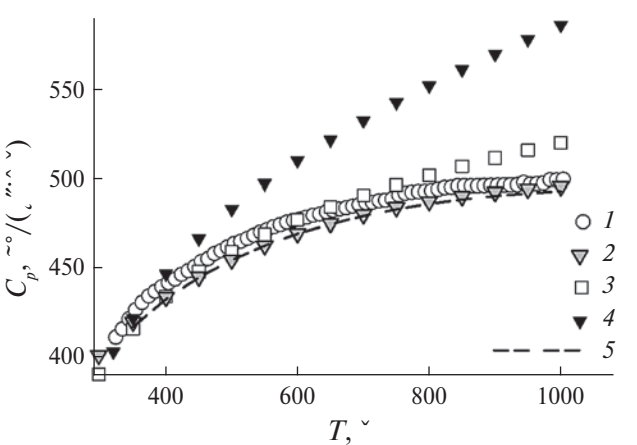


Рис. 1. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 1 – эксперимент, 2 – расчет НК₂, 3 – расчет НК₃, 4 – расчет методом групповых вкладов, 5 – расчет НК₁

у $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в области температур 320–1000 К отсутствуют полиморфные превращения. Полученные экспериментальные результаты по теплоемкости анализируемого германата хорошо описываются уравнением Майера–Келли [17]:

$$C_p = (491.7 \pm 1.27) + (18.08 \pm 1.40) \times 10^{-3} T - (92.01 \pm 1.25) \times 10^5 T^{-2} \quad (1)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (1) равен 0.9984, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 1.3%.

Поскольку теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ была измерена впервые, сравнить эти результаты с данными других авторов не представлялось возможным. Поэтому на рис. 2 показано такое сравнение с германатами $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Кривые $C_p = f(T)$ идут симбатно, а максимальная

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Параметр	Наст. работа	[2]	[3]	[5]	[13]	[14]
Пр. гр.	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$		$Ia\bar{3}d$		$Ia\bar{3}d$
$a, \text{\AA}$	12.80255(14)	12.8092(5)	12.8059	12.8065	12.804(2)	12.8059(8)
$V, \text{\AA}^3$	2098.34(7)	2101.7(2)		2100.375		2100.1(2)

Таблица 2. Координаты и изотропные тепловые параметры структуры $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Элемент	x	y	z	B_{iso}
O	0.9628(3)	0.0565(3)	0.1608(3)	0.5763(8)
Y	0	0	0	0.5921(8)
Ge	0	0.25	0.375	0.3868(9)
Ca	0	0.25	0.125	0.4974(3)

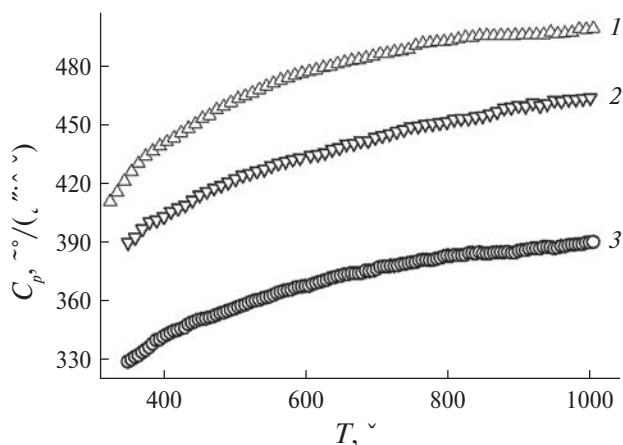
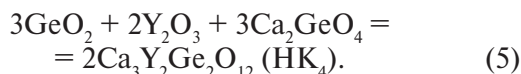
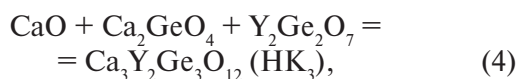
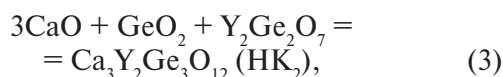
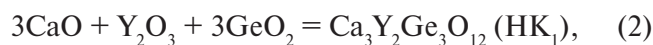


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости германатов $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (1), $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (2) и $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (3)

величина C_p соответствует соединению с большей молярной массой.

Расчет теплоемкости при 298 К ($C_{p,298}$) проведен методом Неймана–Коппа (НК₁) [18, 19], Келлога (Кел) [20, 21], инкрементным методом Кумока (ИМК) [22] и методом групповых вкладов (ГВ) [23]. При расчете методом Неймана–Коппа учитывали, что германат $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ может быть получен по следующим реакциям:



Полученные данные приведены в табл. 3. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом дает метод Неймана–Коппа НК₃. Максимальное расхождение с экспериментальными результатами дает метод Келлога. Не исключе-

но, что это связано с тем, что для иттрия в [21] приведены оценочные данные.

Наибольший интерес представляет возможность прогнозирования не только значения $C_{p,298}$, но и температурной зависимости теплоемкости твердых тел [24]. Все имеющиеся методы расчетов $C_p = f(T)$ требуют дополнительной информации. Так, например, для расчета методом Неймана–Коппа теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ по реакциям (2)–(5) нужны исходные данные по температурным зависимостям молярной теплоемкости CaO [20, 25], Y_2O_3 [26], GeO_2 [27], $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [28] и Ca_2GeO_4 [10]. С использованием этих данных рассчитаны температурные зависимости теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Полученные результаты приведены на рис. 1, из которого видно, что лучшее согласие с экспериментом дают зависимости $C_p = f(T)$, рассчитанные методом Неймана–Коппа НК₂ и НК₃, которые, как оказалось, совпадают между собой. Максимальное отклонение от экспериментальных результатов при этом не превышает 1.5% и находится в пределах ошибки эксперимента. Эти данные подтверждают мнение о том, что суммирование свойств более крупных “псевдокомпонентов” повышает точность метода Неймана–Коппа [18, 24]. Такое совпадение рассчитанных (НК₂ и НК₃) и экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ позволяет считать, что нами получены достоверные результаты.

Расчет температурной зависимости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ может быть проведен методом групповых вкладов [23]. В его основе лежит уравнение:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (6)$$

параметры a , b , c , d которого рассчитываются по таблицам, приведенным в этой работе. Из рис. 1 следует, что только при низких температурах рассчитанные значения C_p близки к экспериментальным результатам, но с ростом температуры наблюдается их различие. Согласно [24], качество прогноза зависит от количества и точ-

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при 298 К с рассчитанными величинами, Дж/(моль К)

Эксперимент	НК ₁ , НК ₄	НК ₂	НК ₃	Кел	ИМК	ГВ
393.46	385.62 (–1.99)	400.95 (1.90)	394.98 (0.39)	420.49 (6.87)	399.20 (1.48)	386.20 (–1.85)

Примечание. В скобках приведены отклонения, %.

Таблица 4. Термодинамические свойства $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К}),$ Дж/(моль К)	$-\Delta G/T,$ Дж/(моль К)
320	407.6	—	—	—
350	422.9	12.46	37.23	1.61
400	441.4	34.10	94.99	9.73
450	454.4	56.52	147.8	22.18
500	463.9	79.48	196.2	37.19
550	471.2	102.9	240.7	53.69
600	477.0	126.6	282.0	71.02
650	481.6	150.6	320.4	88.74
700	485.6	174.7	356.2	106.6
750	488.9	199.1	389.8	124.3
800	491.8	223.6	421.5	141.9
850	494.3	248.7	451.3	159.3
900	496.6	273.0	479.7	176.3
950	498.7	297.9	506.6	193.0
1000	500.6	322.9	532.2	209.3

Примечание. $\Delta G/T = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})]$.

ности данных, использованных при параметризации. Именно для германия и редкоземельных элементов значения инкрементов в работе [23] рассчитаны для очень малого количества соединений. Не исключено, что именно с этим связано различие рассчитанных и экспериментальных значений теплоемкости для $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

По сглаженным уравнением Майера–Келли (1) экспериментальным значениям теплоемкости $C_p = f(T)$ и известным термодинамическим соотношениям:

$$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К}) = \int_{320}^T C_p dT \quad (7)$$

и

$$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К}) = \int_{320}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (8)$$

рассчитаны термодинамические свойства $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Эти данные приведены в табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием твердофазного метода обжига на воздухе при температуре 1773 К получен ортогерманат иттрия-кальция $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Уточнена его кристаллическая структура и исследована высокотемпературная теплоемкость. Установлено, что экспериментальные данные по теплоемкости в области температур 320–1000 К

хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании этих результатов рассчитаны его термодинамические свойства.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания № FSRZ-2020-0013 в сфере науки ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piccinelli F., Lausi A., Bettinelli M. // J. Solid State Chem. 2013. V. 205. P. 190.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.021>
2. Baklanova Y.V., Enyashin A.N., Maksimova L.G. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 6959.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.128>
3. Tang Y., Zhang Z., Li J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 3989.
<https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2020.04.052>
4. Mao N., Liu S., Song Z. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 863. P. 158699.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158699>
5. Ji C., Huang Z., Tian X. et al. // J. Lumin. 2021. V. 232. P. 117775.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117775>

6. Li Y., Shao Y., Zhang W et al. // J.Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. P. 6299.
<https://doi.org/10.1111/jace.18015>
7. Cui J., Cao L., Wang X. et al. // J. Lumin. 2021. V. 237. P. 118170.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118170>
8. Cui J., Zheng Y., Wang Z. et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 2772.
<https://doi.org/10.1039/d2ma00009a>
9. Леонидов И.И. // Тез. IX Национальной кристаллохимической конф. Суздаль, 4–8 июня 2018. М.: Граница, 2018. С. 69.
10. Fiquet G., Gillet P., Richet P. et al. // Phys. Chem. Miner. 1992. V. 18. P. 469.
<https://doi.org/10.1007/BF00200970>
11. Shuchunov A.N., Gorshkov O.N., Smirnova N.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 78. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.06.019>
12. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 432.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040030>
13. Isaacs I. // Experientia. 1969. V. 25. P. 239.
<https://doi.org/10.1007/BF02034364>
14. Lévy D., Barbier J. // Acta Crystallogr. Sect. C. 1999. V. 56. P. 1611.
15. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
16. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 975.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17090111>
17. Maier C.G., Kelley K.K. // J.Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
18. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
19. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
20. Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термодинамика. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
21. Spencer P.J. // Thermochim. Acta. 1998. V. 314. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00469-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00469-3)
22. Кумок В.Н. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
23. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
<https://doi.org/10.1021/ie9501485>
24. Успенская И.А., Иванов А.С., Константинова Н.М., Куценко И.Б. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1302.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090291>
25. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1967. 451 с.
26. Morss L.R., Konings R.J.M. // Binary rare earth oxides. N.Y.: Kluwer Academ. Publishers., 2004. P. 163.
27. Осина Е.Л. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 2. С. 223.
28. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 338.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1803011X>

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ GERMANATE

L. T. Denisova^{a,*}, D. V. Belokopytova^a, Yu. F. Kargin^b, G. V. Vasil'ev^a, V. M. Denisov^a,
V. V. Beletskii^a

^aSiberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bSiberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk,
660036 Russia c Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science,
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Orthogermanate $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ has been prepared by solid-phase method from CaCO_3 , Y_2O_3 and GeO_2 by firing in air at a temperature of 1773 K. Using X-ray diffraction, its crystal structure was clarified (sp. gr. $Ia\bar{3}d$, $a = 12.80255(14)$ Å, $V = 2098.34(7)$ Å³). The high-temperature heat capacity of oxide compound has been determined in the temperature range 320–1000 K by differential scanning calorimetry and the experimental data have been used to evaluate thermodynamic properties of $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Keywords: solid-phase synthesis, rare-earth germanates, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
СОЕДИНЕНИЙ $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ © 2024 г. А. В. Герасименко^{а, *}, Т. Ф. Антохина^а, Н. Н. Савченко^а^аИнститут химии ДВО РАН,
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

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

Поступила в редакцию 22.02.2024 г.

После исправления 07.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Проведен синтез и исследовано строение соединения $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и продукта его дегидратации $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$. Соединение $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеет уникальную фторидоцирконатную каркасную структуру, построенную из кольцевых тетрамерных фрагментов $(\text{Zr}_4\text{F}_{24})$, связанных друг с другом по вершинам мостиковыми атомами фтора. Внутри тетрамерных фрагментов ZrF_8 -полиэдры связаны друг с другом по общим ребрам. Циркониевый каркас ${}^3[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ связан фторидными мостиками $\text{Zr}-\text{F}-\text{Sb}$ из второй координационной сферы атомов сурьмы. Структура дегидратированного соединения $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ представляет собой трехмерный каркас, состоящий из бесконечных цепей состава ${}^1[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$, сформированных связанными по ребрам и вершинам ZrF_7 -полиэдрами, объединенными друг с другом фторидными мостиками $\text{Zr}-\text{F}-\text{Sb}$ из второй координационной сферы атомов сурьмы. В $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ в области температур 247–256 К происходит обратимый фазовый переход из частично разупорядоченной высокотемпературной α -фазы в упорядоченную низкотемпературную β -фазу. С участием атомов фтора второй координационной сферы и неподеленной пары электронов вокруг атомов сурьмы в структурах формируются координационные полиэдры в виде искаженных (SbEF_3) и одношапочных (SbEF_6) октаэдров.

Ключевые слова: фторидоцирконат, кристаллическая структура, кристаллогидрат, дегидратация, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0044457X24090109, EDN: JSTPGS

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные фториды циркония(IV) — это класс разнообразных по составу и строению соединений, которые находят свое применение в различных областях современной техники, технологии и медицине. Некоторые соединения фторидоцирконатов предложены для использования в качестве сегнетоэлектриков, суперionных проводников, оптических волноводов, огнеупорных материалов и противокариесных агентов в зубных пастах [1–12].

Известно, что центральный атом в комплексных фторидах циркония имеет координационное число (КЧ) 6, 7 или 8. Объединение координационных полиэдров друг с другом в структурах фторидоцирконатов может осуществляться по вершинам, ребрам и граням, приводя к образованию олигомерных, цепочечных, слоистых и каркасных структур [13].

Ранее нами были синтезированы и исследованы аммонийсодержащие фторидокомплексы циркония и гафния состава $(\text{NH}_4)_2\text{AF}_6$, $(\text{NH}_4)_6\text{MA}_4\text{F}_{23}$ ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{K}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($0 < x < 2$) [1, 14–21]. Установлено, что в этих соединениях реализуются фазовые переходы с образованием высокотемпературных фаз с высокой ионной (суперионной) проводимостью, обусловленной трансляционной диффузией ионов фтора и аммония. Для ряда комплексных фторидов Sb(III) с щелочными металлами и аммонием также характерны высокотемпературные фазовые переходы в суперionное состояние в интервале температур 420–500 К с $\sigma \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ См/см в зависимости от строения и природы внешнесферного катиона [1, 22–25].

Кроме координационных возможностей атомов-комплексобразователей и природы внешнесферных катионов, значительное влияние на структуру соединений оказывают координиро-

ванные и кристаллизационные молекулы H_2O , а изменение гидратного числа может приводить к существенной перестройке структуры соединений при сохранении одинакового катион-анионного состава. Так, в соединениях $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{CH}_8\text{N}_4)\text{ZrF}_6$ [26–28] уменьшение количества молекул H_2O приводит к последовательному изменению строения комплексного аниона от изолированного кольцевого тетрамера $[\text{Zr}_4\text{F}_{24}]^{8-}$ из связанных по ребрам ZrF_8 -полиэдров к изолированной тетрамерной цепочке $[\text{Zr}_4\text{F}_{24}]^{8-}$ реберно-связанных полиэдров ZrF_8 и ZrF_7 и далее к бесконечной цепи $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ реберно-связанных полиэдров ZrF_8 . Увеличение степени полимеризации структуры при уменьшении гидратного числа наблюдается и в ряде других кристаллогидратов. Так, в соединениях $\text{MgZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 2, 0$) с уменьшением n происходит изменение структуры от изолированных цепей реберно-связанных додекаэдров ZrF_8 и октаэдров $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($n = 5$) к каркасной структуре из связанных по ребрам додекаэдров ZrF_8 и октаэдров $\text{MgF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ($n = 2$) и каркасной структуре из правильных октаэдров ZrF_6 и MgF_6 в безводном соединении [29]. Цепочечные структуры $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [30, 31] с уменьшением гидратного числа переходят в слоистые структуры KZrF_5 , $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ и NH_4ZrF_5 соответственно [32–34].

Среди исследованных структур комплексных фторидов циркония данные о строении соединений с катионами p -элементов весьма ограничены. В основном это соединения, содержащие Pb^{2+} и Pb^{2+} [35–47]. Сведения о строении фторидоцирконатов с катионами Sn^{2+} , Bi^{3+} и Sb^{3+} представлены одной/двумя структурами [48–50]. Однако даже фрагментарные данные о строении таких соединений позволяют говорить о реализации в них необычных полимерных структур, не наблюдавшихся ранее в комплексных фторидах циркония, а использование катионов p -элементов в качестве катионов-партнеров циркония расширяет возможности кристаллоструктурного дизайна в формировании в данном классе соединений уникальных структурных мотивов.

В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурного и термического исследования соединения $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (I), а также продуктов его дегидратации — полиморфных форм соединения $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$: высокотемпературной (α , II) и низкотемпературной (β , III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений. В работе в качестве исходных солей использовали фторид рубидия квалификации “х. ч.”, трифторид сурьмы “х. ч.”, оксид циркония “ос. ч.”, а также фтористоводородную кислоту “ос. ч.”.

Синтез кристаллогидрата $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ проводили следующим образом: оксид циркония растворяли при нагревании на водяной бане в 40%-ной фтористоводородной кислоте до образования прозрачного раствора, затем в этот раствор одновременно добавляли фторид рубидия и трифторид сурьмы, перемешивали их до полного растворения и упаривали раствор до начала кристаллизации. Для получения крупных кристаллов растворы оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом, промывали ацетоном на фильтре и сушили на воздухе до постоянной массы. Хорошо образованные кристаллы состава I были получены при соотношении компонентов $\text{RbF} : \text{SbF}_3 : \text{ZrO}_2 = 3 : 1 : 2$.

Полученное соединение подвергали полному химическому анализу. Фтор определяли по методике [51], рубидий и цирконий — с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Jarrel Ash AA-780, сурьму — броматометрическим методом [52]. Кристаллизационную воду в соединении I определяли выдерживанием навески исследуемого вещества в сушильном шкафу в течение 2 ч при 180°C и методом ДСК.

Найдено, %: Rb 30.5; Sb 14.3; Zr 22.0; F 31.9; H_2O 1.1.

Вычислено, %: Rb 30.7; Sb 14.6; Zr 21.8; F 31.8; H_2O 1.1.

Безводное соединение $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ может быть получено как в виде порошкового образца дегидратацией $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, так и в виде монокристаллов при упаривании исходного раствора на “водяной бане” до сухого состояния.

Состав соединения II был подтвержден химическим анализом.

Найдено, %: Rb 31.1; Sb 14.4; Zr 21.9; F 32.5.

Вычислено, %: Rb 31.0; Sb 14.7; Zr 22.1; F 32.2.

Рентгеноструктурные исследования. Наборы интенсивностей рентгеновских отражений

получены на дифрактометре BRUKER Карра APEX2 (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Для всех образцов введена поправка на поглощение рентгеновских лучей с учетом огранки монокристаллов. Структуры решены прямым методом и уточнены МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. В структуре I атом кислорода O1 молекулы воды разупорядочен относительно поворотной оси второго порядка, а в структуре II позиция атома фтора F11 расщеплена на две (A и B).

Коэффициенты заселенностей для этих разупорядоченных атомов были заданы равными 0.25 и 0.5 соответственно. Независимое уточнение данных параметров привело к таким же значениям с точностью до 0.009 в I и 0.07 в II. Атомы водорода в структуре I не локализованы и в уточнении не участвовали. Кристаллы I–III являются рацемическими двойниками с практически равными соотношениями компонент (табл. 1).

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [53]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [54, 55]. Основные кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей — в табл. 2. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в ICSD и могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request. Порошковые рентгенодифракционные данные для II получены на дифрактометре STOE STADI P в геометрии на просвет (CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ge(111)-монокроматор) с использованием позиционно-чувствительного детектора [56]. КЧ атомов определяли по методу пересекающихся сфер [57].

Термические исследования соединения I проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-204-F1 фирмы Netzch в интервале температур 300–473 К в режимах нагревания и охлаждения со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона. Соединение II исследовано на воздухе на ДСК-установке, совмещенной с дифрактометром SmartLab компании Rigaku, в режимах нагревания и охлаждения со скоростью 2 град/мин. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков растиранием кристаллов в агатовой ступке и помещали в кон-

тейнеры из алюминиевой фольги. Масса образцов составляла 16 мг для I и 5 мг для II. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривых ДСК не превышала $\pm 2^{\circ}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Rb $_3$ (SbF $_3$)(Zr $_2$ F $_{11}$) · 0.5H $_2$ O. Асимметричная часть элементарной ячейки I содержит 0.5 формульной единицы указанного состава, в которой атомы Rb1, F1, F2, F5, F6 и F8 занимают общие позиции (позиция Вайкоффа 16c), атомы Rb1 и Rb3 расположены в позициях 4a, а остальные атомы — в позициях 8b. Структурное исследование показало, что данное соединение можно отнести к каркасным структурам открытого типа. Циркониевый каркас состава $^3[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ построен из кольцевых тетрамерных фрагментов (Zr $_4$ F $_{24}$) (рис. S1), связанных друг с другом по вершинам мостиковыми атомами фтора (рис. S2). Внутри тетрамерных фрагментов Zr-полиэдры связаны друг с другом по общим ребрам. Координационные многогранники двух неэквивалентных атомов циркония представлены несколько искаженными двухшляпочными тригональными призмами. Похожие кольцевые, но изолированные тетрамерные комплексы [Zr $_4$ F $_{24}$] $^{8-}$ были найдены в структуре (CH $_8$ N $_4$)ZrF $_6$ · H $_2$ O [26].

В ближайшее окружение атома Sb1 входят три атома фтора с длинами связей Sb–F от 1.963(3) до 1.998(4) Å (табл. 2), во вторую координационную сферу Sb1 — атомы F4, F5 i и F5 v с длинами связей 2.314(4) и 2.617(3) × 2 Å соответственно (рис. 1). Атомы фтора второй координационной сферы являются мостиковыми между атомами сурьмы и циркония и усиливают объединение циркониевых комплексов в структуре. С участием атомов фтора второй координационной сферы и неподеленной пары электронов (Е-пары) вокруг атома сурьмы формируется координационный полиэдр в форме одношляпочного октаэдра SbEF $_6$.

В полученном цирконий-антимонитном каркасе вдоль оси *c* можно выделить два сорта полостей, которые заполнены катионами Rb и молекулами H $_2$ O (рис. 2). К первому сорту относится полость вдоль оси 4 $_1$ (позиция 16c), заполненная только атомами рубидия Rb2. Вторая полость вытянута вдоль оси 2 (позиция 4a) и заполнена атомами Rb1, Rb3 и разупорядоченными молекулами H $_2$ O.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры дифракционных экспериментов и уточнения структур соединений I–III

Формула	Rb ₃ SbZr ₂ F ₁₄ · 0.5H ₂ O	α-Rb ₃ SbZr ₂ F ₁₄	β-Rb ₃ SbZr ₂ F ₁₄
<i>M</i>	835.61	826.60	826.60
<i>T</i> , К	170(1)	295(2)	170(1)
Тип излучения	MoK _α	MoK _α	MoK _α
Пр. гр.	<i>I</i> 4 ₁ <i>md</i>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
Форма и размер кристалла, мм	Призма, 0.11×0.08×0.08	Призма, 0.57×0.35×0.19	Призма, 0.39×0.22×0.14
Параметры элементарной ячейки, Å, град	<i>a</i> = 12.5506(5), <i>c</i> = 17.6856(7)	<i>a</i> = 10.2561(4), <i>b</i> = 11.5668(4), <i>c</i> = 12.0470(4), β = 101.861(2)	<i>a</i> = 10.2141(3), <i>b</i> = 34.4337(9), <i>c</i> = 12.0428(3), β = 102.005(1)
<i>V</i> , Å ³ / <i>Z</i>	2785.8(2)/8	1398.63(9)/4	4142.93(19)/12
<i>d</i> _{теор.} , г/см ³	3.985	3.926	3.976
Диапазон θ, град	1.990–32.724	2.687–45.359	2.095–35.024
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–17/19, –12/19, –26/25	–20/19, –22/23, –24/24	–15/16, –55/55, –19/19
<i>F</i> (000)	2984	1472	4416
Число измеренных отражений/ независимых отражений/отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	14673/2656/2526 <i>R</i> _{int} = 0.0365	40556/11652/10040 <i>R</i> _{int} = 0.0308	40947/16930/16150 <i>R</i> _{int} = 0.0264
Полнота сбора данных, %	99.9 (θ = 32.72°)	99.9 (θ = 45.35°)	99.7 (θ = 35.02°)
Число уточняемых параметров/Goof	112/1.030	193/1.021	543/1.020
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся	0.00075(7)	0.000156(8)
Параметр Флэка	0.493(7)	0.470(4)	0.476(3)
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0215, 0.0413	0.0281, 0.0600	0.0209, 0.0439
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0239, 0.0420	0.0367, 0.0626	0.0233, 0.0447
Δρ _{min} /Δρ _{max} , e/Å ³	–0.644, 0.775	–1.413, 1.088	–1.579, 1.219
Номер депозита ICSD	2330922	2330868	2330869

Таблица 2. Основные длины связей (Å) в структурах I–III

Связь	Расстояние	Связь	Расстояние	Связь	Расстояние
Rb₃SbZr₂F₁₄ · 0.5H₂O*					
Sb1...Zr2	3.9521(7)	Sb1—F5 ⁱ	2.617(3)	Zr1—F1 ^{iv}	2.192(2)
Sb1...Zr2 ⁱ	4.4793(5)	Sb1—F5 ^v	2.617(3)	Zr2—F5 ^{iv}	2.006(3)
Zr1...Zr2 ⁱⁱ	3.6721(6)	Zr1—F6	2.000(3)	Zr2—F5	2.006(3)
Zr1...Zr2 ⁱⁱⁱ	3.6721(6)	Zr1—F6 ^{iv}	2.000(3)	Zr2—F4	2.116(4)
Zr1...Zr2	4.3012(8)	Zr1—F7	2.049(4)	Zr2—F3	2.137(4)
Sb1—F8	1.961(3)	Zr1—F3	2.164(4)	Zr2—F1 ^{vi}	2.138(3)
Sb1—F8 ^{iv}	1.961(3)	Zr1—F2 ^{iv}	2.171(3)	Zr2—F1 ^{vii}	2.138(3)
Sb1—F9	1.988(4)	Zr1—F2	2.171(3)	Zr2—F2 ^{vi}	2.164(3)
Sb1—F4	2.314(4)	Zr1—F1	2.192(3)	Zr2—F2 ^{vii}	2.164(3)
α-Rb₃SbZr₂F₁₄**					
Sb1...Zr1	4.1083(3)	Sb1—F5	2.518(3)	Zr2—F10	1.970(3)
Sb1...Zr2 ⁱ	4.1459(4)	Sb1—F11B ⁱⁱ	2.89(1)	Zr2—F9	1.988(3)
Sb1...Zr2 ⁱⁱ	4.2049(4)	Zr1—F6	1.991(2)	Zr2—F11A	1.990(8)
Zr1...Zr2	3.6362(4)	Zr1—F7	1.998(2)	Zr2—F11B	2.011(7)
Zr1...Zr2 ⁱⁱⁱ	4.1713(4)	Zr1—F8	2.000(2)	Zr2—F4	2.033(3)
Sb1—F14	1.925(2)	Zr1—F5	2.010(2)	Zr2—F3 ^{iv}	2.066(3)
Sb1—F13	1.947(3)	Zr1—F3	2.123(3)	Zr2—F2	2.145(2)
Sb1—F12	1.948(3)	Zr1—F1	2.140(2)	Zr2—F1	2.198(2)
Sb1—F4 ⁱ	2.363(3)	Zr1—F2	2.173(2)		
β-Rb₃SbZr₂F₁₄***					
Sb1...Zr3	4.0329(4)	Sb2—F29	2.500(2)	Zr3—F14	2.122(2)
Sb1...Zr2 ⁱ	4.1178(4)	Sb3—F41	1.919(2)	Zr3—F13	2.155(2)
Sb1...Zr2	4.1188(4)	Sb3—F42	1.943(3)	Zr3—F12	2.167(2)
Sb2...Zr4	4.1206(4)	Sb3—F40	1.956(3)	Zr4—F22	1.986(2)
Sb2...Zr5	4.1565(5)	Sb3—F30	2.310(3)	Zr4—F23	1.996(3)
Sb2...Zr6 ⁱⁱ	4.1822(4)	Sb3—F7 ⁱⁱⁱ	2.509(3)	Zr4—F20	1.997(2)
Sb3...Zr1 ⁱⁱⁱ	4.0386(4)	Zr1—F6	1.997(2)	Zr4—F21	2.046(2)
Sb3...Zr6	4.1670(4)	Zr1—F5	2.002(2)	Zr4—F19	2.066(2)
Sb3...Zr4 ^{iv}	4.3293(4)	Zr1—F4	2.004(2)	Zr4—F12	2.156(2)
Zr1...Zr2	3.6350(5)	Zr1—F7	2.010(2)	Zr4—F13	2.197(2)
Zr1...Zr2 ⁱ	4.0994(5)	Zr1—F2	2.117(2)	Zr5—F26	1.990(2)
Zr3...Zr4	3.6384(5)	Zr1—F3	2.121(2)	Zr5—F27	1.992(2)
Zr3...Zr6 ⁱⁱ	4.1911(5)	Zr1—F1	2.193(2)	Zr5—F28	2.007(2)
Zr4...Zr5 ^v	4.1897(5)	Zr2—F10	1.977(3)	Zr5—F29	2.012(2)
Sb1—F36	1.940(3)	Zr2—F11	1.994(2)	Zr5—F19 ^{iv}	2.128(2)
Sb1—F35	1.947(2)	Zr2—F9	2.019(2)	Zr5—F25	2.155(2)
Sb1—F34	1.952(3)	Zr2—F8	2.034(2)	Zr5—F24	2.168(2)
Sb1—F8	2.502(3)	Zr2—F3 ^{vi}	2.084(2)	Zr6—F33	1.987(3)
Sb1—F18	2.533(2)	Zr2—F1	2.117(2)	Zr6—F32	1.989(3)
Sb1—F9 ⁱ	2.698(3)	Zr2—F2	2.210(2)	Zr6—F31	1.990(3)
Sb2—F38	1.928(2)	Zr3—F15	1.998(2)	Zr6—F30	2.041(3)
Sb2—F39	1.951(2)	Zr3—F16	2.000(2)	Zr6—F14 ^{vii}	2.076(2)
Sb2—F37	1.955(2)	Zr3—F17	2.000(2)	Zr6—F24	2.154(2)
Sb2—F21	2.409(3)	Zr3—F18	2.015(2)	Zr6—F25	2.183(2)

Коды симметрии:

* (i) $y, -x + 1/2, z + 1/4$; (ii) $y + 1/2, -x + 1, z - 1/4$; (iii) $-y + 1/2, x, z - 1/4$; (iv) $-x + 1, y, z$; (v) $-y + 1, -x + 1/2, z + 1/4$; (vi) $y, x - 1/2, z + 1/4$; (vii) $-y + 1, x - 1/2, z + 1/4$.** (i) $x - 1/2, y + 1/2, z$; (ii) $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; (iii) $x, -y, z - 1/2$; (iv) $x, -y, z + 1/2$.*** (i) $x, -y + 1, z + 1/2$; (ii) $x + 1/2, -y + 3/2, z + 1/2$; (iii) $x - 3/2, y + 1/2, z$; (iv) $x - 1/2, -y + 3/2, z + 1/2$; (v) $x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$; (vi) $x, -y + 1, z - 1/2$; (vii) $x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$.

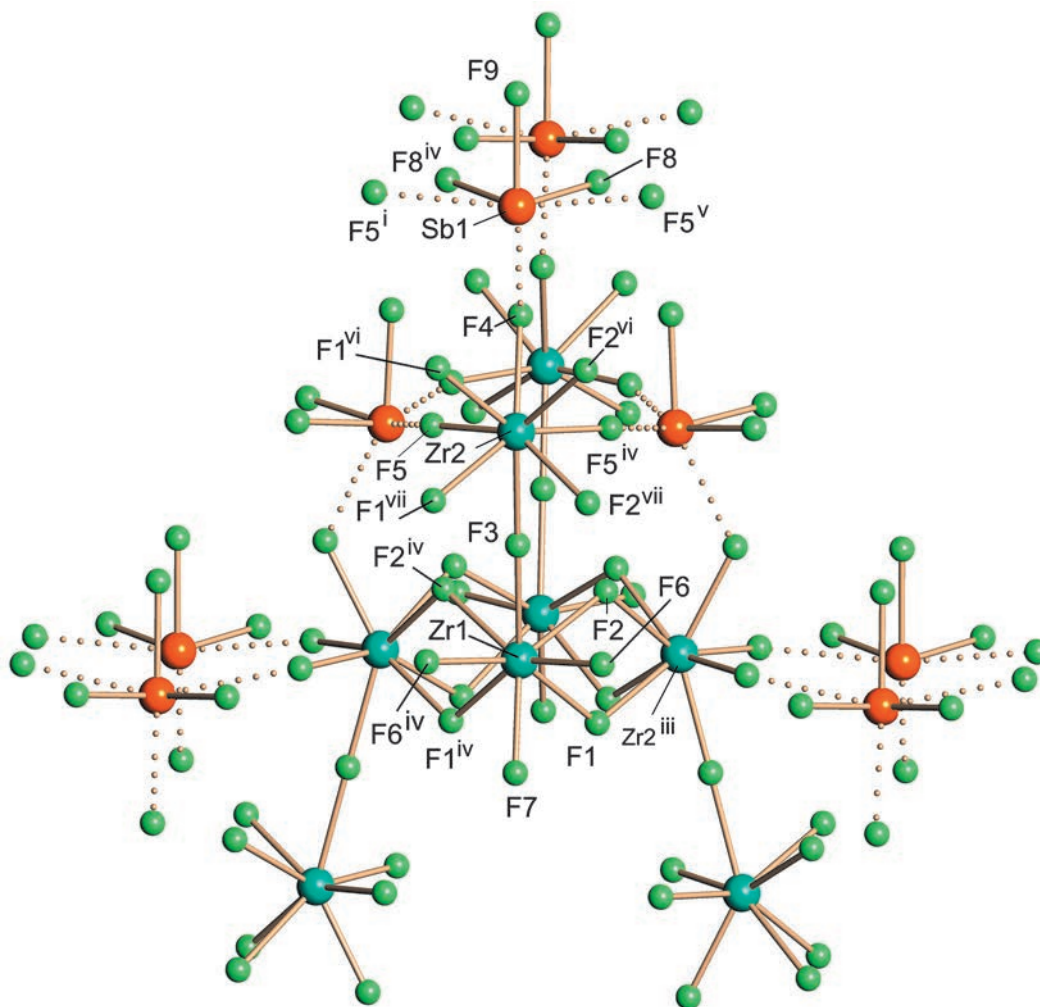


Рис. 1. Фрагмент цирконий-антимонийного каркаса в структуре I (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

Согласно методу пересекающихся сфер, КЧ атомов рубидия равны: Rb1 – 9 (F9), Rb2 – 10 (F10), Rb3 – 10 (F9O1) (табл. S1).

Молекула воды H_2O координирована атомом Rb3, и хотя атомы водорода в структуре не определены, на основании межатомных расстояний $\text{O}\cdots\text{F}$ можно полагать, что она является донором двух длинных водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($2.862(6) \times 2 \text{ \AA}$) с атомами F7 {x, y, z и $-x + 1, -y, z$ } [58], остальные межатомные расстояния $\text{O1}\cdots\text{F}$ превышают $3.4 \text{ \AA}$.

$\alpha\text{-Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$. Дегидратация соединения I происходит в области температур $120\text{--}160^\circ\text{C}$ с удалением воды в три этапа с максимумами при $122, 139$ и 148°C (рис. S3).

Экспериментальная рентгенограмма соединения II, полученного дегидратацией I, и рентгенограмма, рассчитанная на основе структур-

ного исследования монокристалла, идентичны (рис. S4).

Удаление молекул воды из I приводит к кардинальной перестройке структуры: симметрия безводного соединения понижается до моноклинной; половина реберных мостиков в тетрамерных циркониевых фрагментах структуры I разрывается; координация атомов циркония понижается до семи; циркониевый каркас превращается в цепочечный, в котором зигзагообразные цепи образованы из объединенных по вершинам реберно-связанных $(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ димеров и ориентированы вдоль направления [001] (табл. 2, рис. 3). Координационными полиэдрами атомов циркония являются искаженные пентагональные бипирамиды. Похожие цепочечные структуры установлены в соединениях $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Pd}$) и $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$ [59, 60].

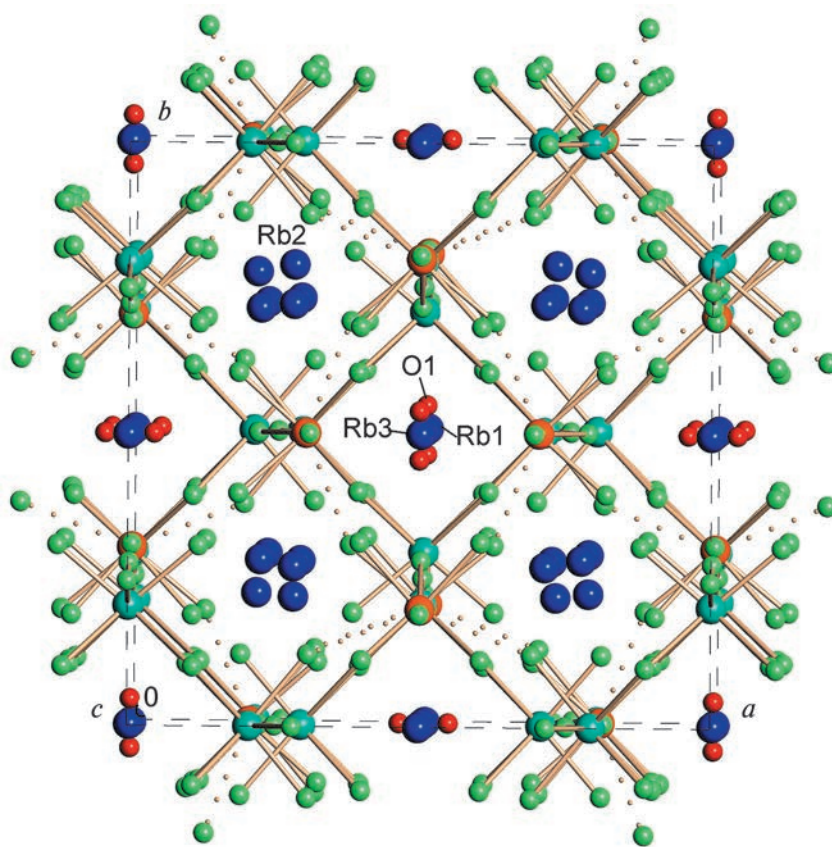


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры I на плоскость ab (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

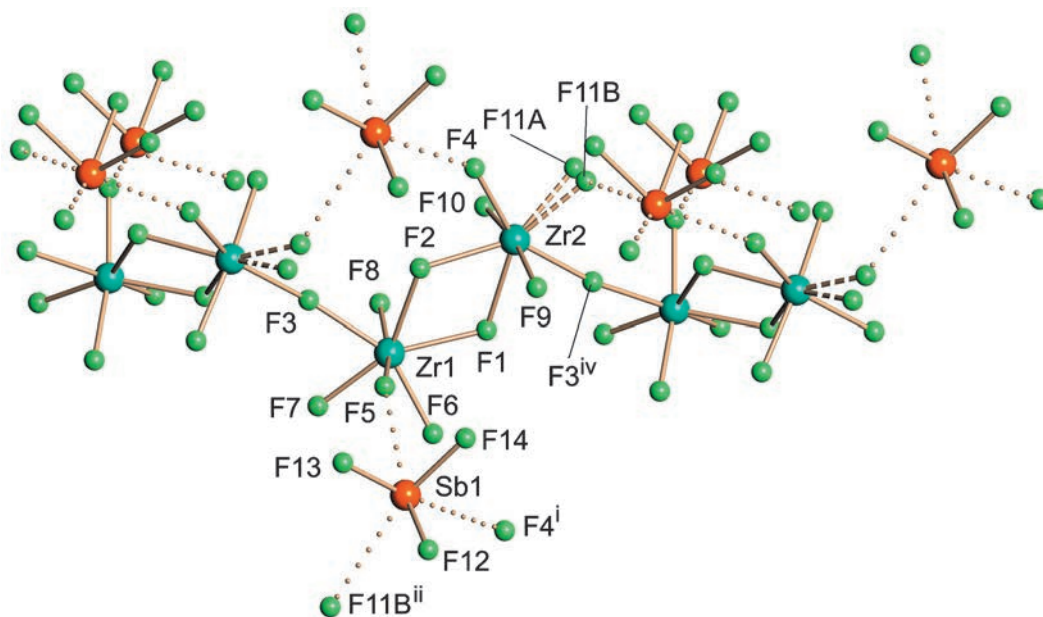


Рис. 3. Фрагмент цирконий-антимонийного каркаса в структуре II (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

Как и в структуре I, в первую координационную сферу атома Sb1 входят три атома фтора с длинами связей Sb—F от 1.925(2) до 1.948(3) Å (табл. 2), вторая координационная сфера включает атомы F4ⁱ и F5 с длинами 2.363(3) и 2.518(3) Å соответственно, а также атом F11Bⁱⁱ для половины полиэдров сурьмы на расстоянии 2.89(1) Å. С учетом атомов фтора второй координационной сферы и Е-пары координационными полиэдрами атома сурьмы являются искаженный октаэдр SbEF₅ и искаженный одношапочный октаэдр SbEF₆. Мостиковыми связями Sb—F—Zr атомов фтора второй координационной сферы сурьмы и ионным взаимодействием с катионами рубидия изолированные циркониевые цепи объединены в трехмерный каркас (рис. 4). КЧ атомов рубидия в структуре II равны: Rb1 — 8, Rb2 — 8 и Rb3 — 7 (табл. S1).

β-Rb₃(SbF₃)(Zr₂F₁₁). При понижении температуры период *b* элементарной ячейки II увеличивается втрое с сохранением моноклинной С-центрированной ячейки. После повышения температуры до комнатной кристалл снова имеет элементарную ячейку II. Проведенное ДСК-исследование показало, что при охлаждении соединения II фазовый переход наблюдается в диапазоне температур от 251 до 247 К, а при нагревании — от 251 до 256 К с максимумами при 249 и 254 К соответственно (рис. S5). Периоды элементарной ячейки III могут быть получены

из II следующими преобразованиями: *a* ~ [100]; *b* ~ [010] × 3; *c* ~ [001].

Полиморфный переход происходит без существенной перестройки структуры II: ZrF₇-семи-вершинники объединены по общим ребрам в димеры, димеры общими вершинами связаны в бесконечные зигзагообразные цепи вдоль направления [001]. Отличием структуры III от структуры II является полная упорядоченность атомов фтора, что приводит к утроению периода *b* и объема элементарной ячейки и увеличению втрое числа неэквивалентных атомов структуры. В результате фазового перехода в III формируются два типа структурно-неэквивалентных циркониевых цепей: первый тип образуют ZrF₇-полиэдры атомов Zr1 и Zr2 (рис. 5а), второй — ZrF₇-полиэдры атомов Zr3—Zr6 (рис. 5б). Циркониевые цепи каждого типа уложены в стопки, параллельные плоскости (010), таким образом, что вдоль периода *b* две стопки второго типа чередуются со стопками первого типа (рис. 5б). Координационными полиэдрами атомов циркония остаются искаженные пентагональные бипирамиды.

Несколько изменяется координационное окружение атомов сурьмы: атомы F34—F42 формируют первую координационную сферу с наиболее короткими длинами связей Sb—F (от 1.919(2) до 1.956(3) Å) — по три атома на каждый атом Sb. Во вторую координационную сферу ато-

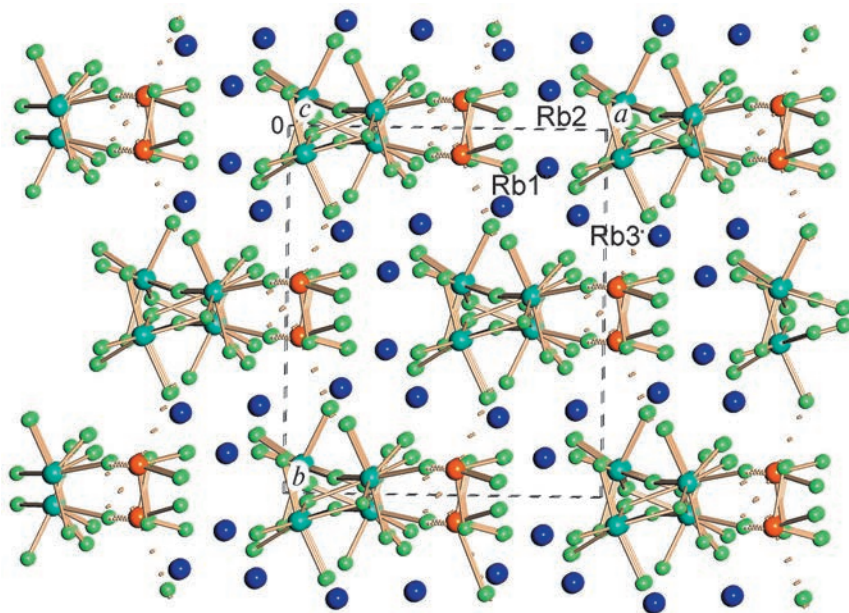


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры II на плоскость *ab* (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

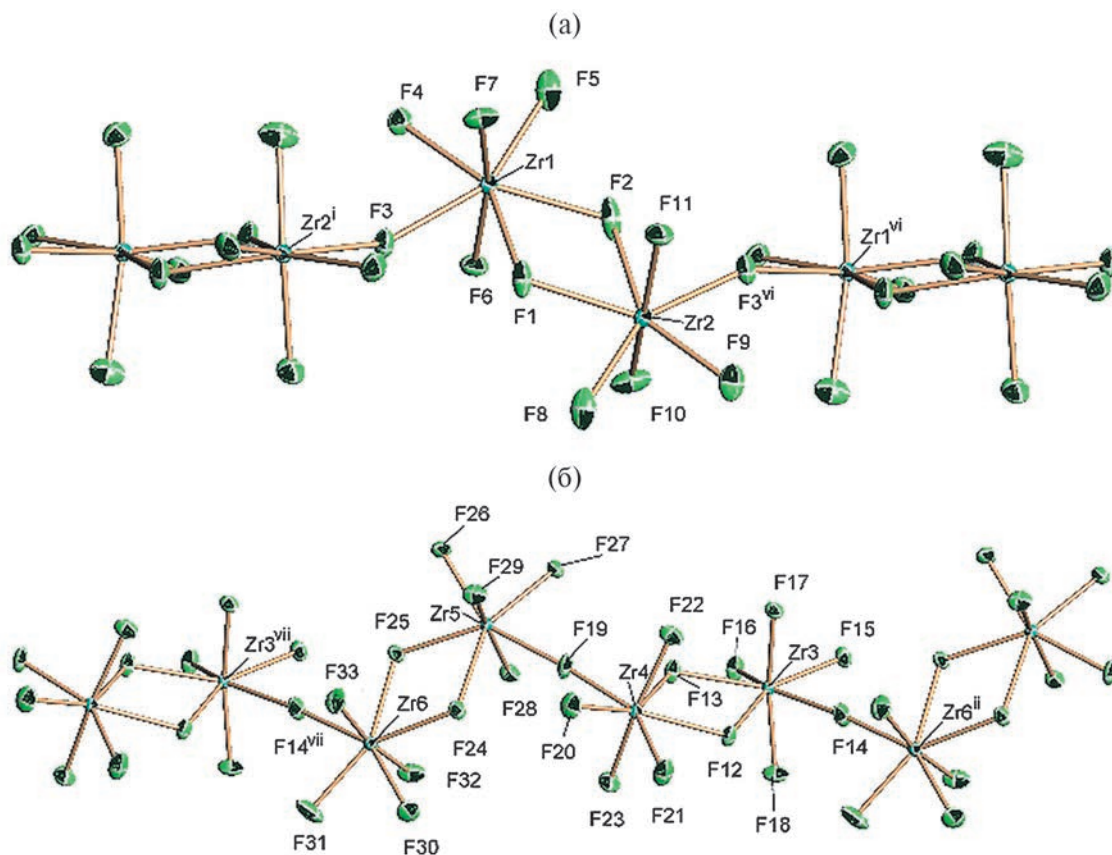


Рис. 5. Фрагменты двух типов циркониевых цепей в структуре III: (а), (б)

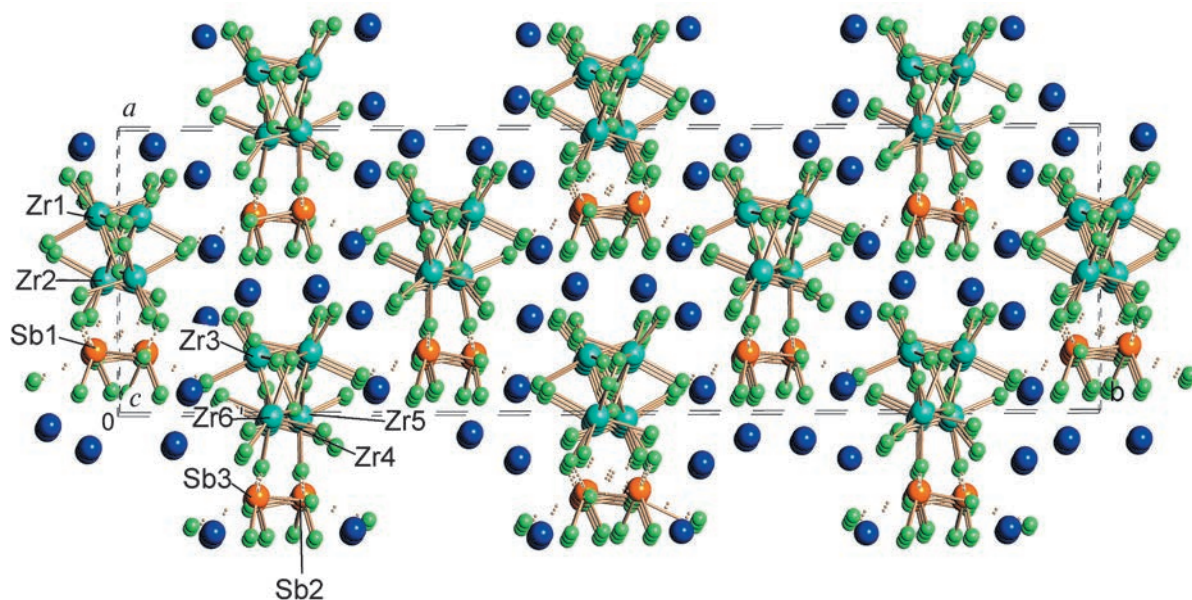


Рис. 6. Проекция кристаллической структуры III на плоскость ab (связи второй координационной сферы атомов Sb показаны точечными линиями)

ма Sb1 входят три атома фтора с парой близких по длинам связей 2.502(3) и 2.533(2) Å (F8 и F18 соответственно), а также атом F9ⁱ на расстоянии

2.698(3) Å. Во вторую координационную сферу атомов Sb2 и Sb3 входят по два атома фтора с длинами связей 2.409(3) и 2.500(2) Å (F21 и F29),

2.311(3) и 2.508(3) Å (F30 и F7ⁱⁱⁱ) соответственно (рис. S7). В результате координационными полиэдрами атомов сурьмы являются искаженные одношапочный октаэдр Sb1EF₆ и искаженные октаэдры Sb2EF₅ и Sb3EF₅. Атомы сурьмы длинными мостиковыми связями Sb–F–Zr объединяют изолированные циркониевые цепи в трехмерный каркас (рис. 6). Атомы Sb1 связывают две цепи первого типа и одну цепь второго типа, Sb2 – только две цепи второго типа, а Sb3 – одну цепь первого и одну цепь второго типа.

В полостях цирконий-антимонитного каркаса расположены катионы рубидия. КЧ атомов Rb в структуре равны: для Rb1, Rb2, Rb6, Rb7 и Rb8 – 8, для Rb3 и Rb4 – 7, для Rb5 – 10, для Rb9 – 9 (табл. S1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезирован новый фторидоцирконат состава Rb₃(SbF₃)(Zr₂F₁₁) · 0.5H₂O с партнером-комплексобразователем – катионом Sb(III). В его структуре обнаружен ранее не встречавшийся циркониевый каркас ∞ [Zr₂F₁₁]^{3–} из связанных друг с другом мостиковыми ребрами и вершинами полиэдров ZrF₈. Безводное соединение Rb₃(SbF₃)(Zr₂F₁₁) построено из бесконечных цепей состава ∞ [Zr₂F₁₁]^{3–}, которые связаны в трехмерный каркас фторидными мостиками Zr–F–Sb из второй координационной сферы атомов сурьмы. При комнатной температуре часть атомов фтора в структуре безводного соединения разупорядочена. В области температур 247–256 К в Rb₃(SbF₃)(Zr₂F₁₁) наблюдается обратимый фазовый переход α-Rb₃(SbF₃)(Zr₂F₁₁) ↔ β-Rb₃(SbF₃)(Zr₂F₁₁), который сопровождается упорядочением позиций атомов фтора в низкотемпературной фазе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН в области фундаментальных научных исследований (№ FWFN(0205)-2022-0003).

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/S0044457X24090109>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 297 с.
2. Abrahams S.C., Mirsty K., Nielson R.M. // Acta Crystallogr. Sect. B. 1996. V. 52. № 5. P. 806. <https://doi.org/10.1107/S0108768196004582>
3. Bauer M.R., Pugmire D.L., Paulsen B.L. et al. // Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1107/S0021889800015508>
4. Ellingham P.E., Gordon P.G., Guy F., Rosevear J. // Text. Res. J. 1983. V. 53. № 10. P. 577. <https://doi.org/10.1177/004051758305301001>
5. Shephard J.D., Furniss D., Houston P.A., Seddon A.B. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 284. № 1–3. P. 160. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00396-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00396-9)
6. Poignant H., Boj S., Delevaque E. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 184. № 1. P. 282. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00009-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00009-7)
7. Chen G., Johnson J., Weber R. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. № 6–7. P. 610. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.048>
8. Huang F., Liu X., Hu L., Chen D. // Sci. Rep. 2014. V. 4. № 5053. <https://doi.org/10.1038/srep05053>
9. Huang F., Guo Ya., Ma Ya. et al. // Appl. Opt. 2013. V. 52. № 7. P. 1399. <https://doi.org/10.1364/AO.52.001399>
10. Pat. 3670076. United States (1972) A61k 7/16. Dental prophylaxis composition comprising alumina of particular particle size.
11. Pat. 0048264. United States (1985) C09 K3/14. Dental prophylaxis compositions and their use.
12. Pat. 0048264. United States (1966) C01 G25/006. Oral composition for caries prophylaxis containing stannous fluorozirconate.
13. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V.W., Kenton H.W. // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. № 21. P. 3074. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.06.016>
14. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Чернышов Б.Н. и др. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. № 4. С. 1004.
15. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 9. С. 671.
16. Антохина Т.Ф., Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 9. С. 1425.

17. Антохина Т.Ф., Кайдалова Т.А., Савченко Н.Н., Игнатъева Л.Н. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 4. С. 202.
<https://doi.org/10.1134/S1070328413040015>
18. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 8. С. 604.
19. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. и др. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 75. № 6. С. 966.
20. Герасименко А.В., Ткаченко И.А., Кавун В.Я. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 15.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606010037>
21. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Герасименко А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 565.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606040012>
22. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Бровкина О.В. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. С. 1012.
23. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 560.
24. Kavun V.Ya., Polyantsev M.M., Zemnukhova L.A. et al. // J. Fluorine Chem. 2014. V. 168. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.10.003>
25. Kavun V.Ya., Gerasimenko A.V., Uvarov N.F. et al. // J. Solid State Chem. 2016. V. 241. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.033>
26. Герасименко А.В., Буквецкий Б.В., Давидович Р.Л., Кондратюк И.П. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 1. С. 130.
27. Герасименко А.В., Кондратюк И.П., Давидович Р.Л. и др. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 5. С. 710.
28. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 11. С. 1479.
29. Gerasimenko A.V., Gaivoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. № 22. P. 1785.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700166>
30. Neumann Chr., Saalfeld H. // Z. Kristallogr. 1986. V. 175. № 3–4. P. 177.
31. Ткачев В.В., Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 2. С. 1635.
32. Gaumet V., El-Ghoozi M., Avignant D. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. V. 34. № 3. P. 283.
33. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 1. С. 35.
34. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. С. 1483.
35. Vedrine A., Belin D., Besse J.P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1972. P. 76.
36. Mansouri I., Avignant D. // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. P. 91.
37. El-Ghoozi M., Avignant D., Guillot M. // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. P. 51.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1008>
38. Gaumet V., El-Ghoozi M., Cousseins J.C., Avignant D. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. V. 34. P. 343.
<https://doi.org/10.1002/chin.199742002>
39. Avignant D., Caignol E., Chevalier R., Cousseins J.C. // Rev. Chim. Miner. 1987. V. 24. P. 391.
40. Avignant D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J.C. // J. Solid State Chem. 1981. V. 38. P. 121.
41. Meddar L., El-Ghoozi M., Avignant D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. № 3. P. 565.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200700465>
42. Laval J.P., Mercurio Lavaud D., Gaudreau B. // Rev. Chim. Miner. 1974. V. 11. P. 742.
43. Laval J.P., Depierrefixe C., Frit B., Roult G. // J. Solid State Chem. 1984. V. 54. № 2. P. 260.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90155-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90155-5)
44. Laval J.P., Frit B. // Rev. Chim. Miner. 1983. V. 20. P. 368.
45. Mikou A., Laval J.P., Frit B. // Rev. Chim. Miner. 1985. V. 22. P. 115.
46. Le Bail A., Laval J.P. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. V. 35. № 3–4. P. 357.
[https://doi.org/10.1016/S0992-4361\(98\)80432-3](https://doi.org/10.1016/S0992-4361(98)80432-3)
47. Laval J.P., Frit B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 1. P. 85.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90305-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90305-4)
48. Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Меркулов Е.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1322.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90305-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90305-4)
49. Caignol E., Metin J., Chevalier R. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1988. V. 25. № 4. P. 399.
50. Jiang T.K., Yan S.N., Hu C.L. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 4801.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00341>
51. Willard H.H., Winter O.B. // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1933. V. 5. P. 7.
52. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. 224 с.
53. Bruker. APEX 2 V. 7, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A. (2010).
54. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
55. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
56. STOE. WinXpow, STOE & CIE GmbH, Hilpertstraße 10. D-64295 Darmstadt, 2008.
57. Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
58. Simonov V.I., Bukvetskii B.V. // Acta Crystallogr. Sect. B. 1978. V. 34. P. 355.

59. Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. V. 553. № 10. P. 205.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19875531024>
60. Shmidt R., Kraus M., Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. V. 627. № 10. P. 2344.
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200110\)627:10<2344::AID-ZAAC2344>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200110)627:10<2344::AID-ZAAC2344>3.0.CO;2-B)

STRUCTURAL ORGANIZATION AND THERMAL BEHAVIOR OF THE COMPOUNDS $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$

A. V. Gerasimenko^{a,*}, T. F. Antokhina^a, N. N. Savchenko^a

^a*Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, 690022 Russia*

^{*}*e-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru*

The compound $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized, its structure and the structure of its dehydration product have been studied. The $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ compound has a unique fluoridozirconate framework structure built from circular tetrameric fragments (Zr_4F_{24}) linked to each other at the vertices by bridging fluorine atoms. Inside the tetrameric fragments, the ZrF_8 -polyhedra are linked to each other along common edges. The zirconium framework $^3[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ is linked by fluoride bridges $\text{Zr}-\text{F}-\text{Sb}$ from the second coordination sphere of antimony atoms. The structure of the dehydrated compound $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ is a three-dimensional framework consisting of infinite chains of the $^1[\text{Zr}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ composition of ZrF_7 -polyhedra bonded along the edges and vertices. The chains are linked to each other into a 3D framework by $\text{Zr}-\text{F}-\text{Sb}$ bridges from the second coordination sphere of antimony atoms. In the temperature range 247–256 K, the compound $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)(\text{Zr}_2\text{F}_{11})$ undergoes a reversible phase transition from partially disordered high-temperature α -phase to ordered low-temperature β -phase. Taking into account fluorine atoms of the second coordination sphere and the lone electron pair coordination polyhedra are formed in structures around the antimony atoms in the form of distorted octahedra (SbEF_5) and capped octahedra (SbEF_6).

Keywords: fluoridocirconate, crystal structure, crystallohydrate, dehydration, phase transition

УДК 546.96

НОВЫЕ ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ $[M(im)_n][RuNOCl_5]$ ($M = Ni, Cu$): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА© 2024 г. А. О. Бородин^{a,*}, Е. Ю. Филатов^a, П. Е. Плюснин^a,Н. В. Куратьева^a, С. В. Корнев^a, Г. А. Костин^a^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Разработаны методики синтеза новых двойных комплексных солей (ДКС) $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$, $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$ и p - $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$ и определена их кристаллическая структура. Изучены термические свойства синтезированных ДКС в инертной и восстановительной атмосфере с привлечением синхронного ТГ–ДТА и *ex situ* РФА промежуточных и конечных продуктов термолитиза. Установлено, что термическое разложение протекает в три этапа. Конечные продукты термолитиза $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$ в инертной и восстановительной атмосфере представляют собой смесь меди и рутения, а продукт термического разложения $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$ в инертной атмосфере – смесь никеля и рутения. В системе никель–рутений при термолитизе в восстановительной атмосфере при температуре до 400°C удастся получить пересыщенный твердый раствор $Ni_{0.27}Ru_{0.73}$. Повышение температуры термолитиза до 800°C приводит к частичному распаду твердого раствора.

Ключевые слова: двойные комплексные соли, нитрозокомплексы рутения, термический анализ, метастабильные наносплавы

DOI: 10.31857/S0044457X24090115, EDN: JSTHYE

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы сплавов рутений–никель и рутений–медь рассматриваются в качестве перспективных кандидатов на замену металлов платиновой группы, в частности, используемых при каталитическом удалении оксидов азота в выхлопных газах [1]. Наночастицы, содержащие медь и рутений, показывают высокую каталитическую активность в реакции конверсии монооксида углерода [2], а также в реакции гидрирования D-глюкозы и бензола [3]. Биметаллические наночастицы меди и рутения, синтезированные на лазерно-индуцированной поверхности графена, проявляют свойства сенсора для обнаружения пероксида водорода [4].

Биметаллические наночастицы в системе Ni–Ru активно исследуются в реакциях полимеризации [5] и гидрирования ароматических нитропроизводных [6]. Большой интерес такие биметаллические наночастицы представляют для процессов каталитического метанирования оксидов углерода в паровом риформинге [7, 8].

Одним из перспективных направлений синтеза таких биметаллических наночастиц является термическое разложение комплексных соединений-предшественников, в частности двойных комплексных солей (ДКС). Данный подход хорошо зарекомендовал себя для получения различных биметаллических твердых растворов в системах металл платиновой группы–поздний 3d-металл, а получаемые при этом наносплавы демонстрируют потенциальное применение в катализе [9] и процессах электрохимического окисления (метанола, этанола, муравьиной кислоты и т.д.) в топливных элементах [10]. При этом с такими металлами, как никель и медь, согласно фазовым диаграммам бинарных систем, рутений не смешивается в широком диапазоне составов. Однако это ограничение можно преодолеть, т.е. получить метастабильный твердый раствор несмешивающихся в обычном состоянии металлов путем разложения ДКС при относительно низких температурах (<400°C) [11]. При подборе лигандного окружения металлов-комплексобразователей ДКС и температурного

режима термолиза (скорость нагрева, атмосфера, температура окончания термолиза, время отжига) возможно получение наноразмерных порошков, состоящих из метастабильных твердых растворов металлов с атомным соотношением вплоть до 1 : 1 [12]. Как правило, такие порошки представляют собой смеси фаз, обогащенных по одному из компонентов, и получение однофазных порошков эквиатомного состава или близкого к нему является нетривиальной задачей.

В настоящей работе описан синтез ДКС $[M(im)_n][RuNOCl_5]$ ($M = Ni, Cu$) с имидазолом (im) в качестве лиганда, а также комплексной соли $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$, кристаллическая структура ДКС и их термические свойства. Рассмотрена возможность использования представленных комплексных соединений для получения гетерометаллических порошков — твердых растворов металлов M_xRu_{1-x} при термическом разложении в различной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты и растворители, использованные в работе, имели квалификацию не ниже “х. ч.”. Соединение $(NH_4)_2[RuNOCl_5]$ синтезировали из хлорида рутения(III) по методике [13].

Синтез $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$. Навески 0.1000 г (0.587 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и 0.2001 г (0.581 ммоль) $(NH_4)_2RuNOCl_5$ растворяли в 10 мл воды в стеклянном стакане. В отдельном стакане растворяли 0.1601 г имидазола в 5 мл воды. Полученные растворы смешивали в чашке Петри. Практически сразу наблюдали образование мелких темно-фиолетовых кристаллов. После достижения полноты осаждения прозрачный маточный раствор декантировали, а осадок промывали декантацией 15 мл воды и затем 5 мл этилового спирта и оставляли сохнуть на воздухе в чашке Петри. Масса полученного осадка составила 0.3580 г, выход — 95%. Результаты элементного анализа (найдено/вычислено) комплекса $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$ представлены ниже:

C — 22.3/22.37%, H — 2.6/2.50%, N — 19.1/19.57%.

Соотнесение наиболее интенсивных полос в ИК-спектре (cm^{-1}): 3307 $\nu(N-H)$, 3134 $\nu(C-H)$, 1877 $\nu(N-O)$, 1230 $\delta(C-H)$, 1170 $\delta(N-H)$, 1067 $\delta(C-H)$.

Монокристаллы для PCA были отобраны из реакционной смеси.

Синтез $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$ и $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$. Навески 0.1001 г (0.421 ммоль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0.1500 г (0.434 ммоль) $(NH_4)_2RuNOCl_5$ растворяли в 10 мл воды в стеклянном стакане. В отдельном стакане растворяли 0.1731 г имидазола в 5 мл воды. Полученные растворы смешивали в чашке Петри. Практически сразу происходило выпадение мелкокристаллического осадка красно-фиолетового цвета. После достижения полноты осаждения, когда маточный раствор становился прозрачным, осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре (пор. 16) при пониженном давлении, промывали 15 мл воды, затем 5 мл этилового спирта и оставляли сохнуть на фильтре в течение нескольких часов. Масса полученного осадка составила 0.3101 г, выход — 93%. Ниже приведены данные элементного анализа (найдено/вычислено) комплекса состава $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$: C — 27.5/27.25%, H — 3.3/3.3%, N — 22.9/22.95%.

Соотнесение наиболее интенсивных полос в ИК-спектре (cm^{-1}): 3556 $\nu(O-H)$, 3340 $\nu(N-H)$, 3131 $\nu(C-H)$, 1856 $\nu(N-O)$, 1231 $\delta(C-H)$, 1155 $\delta(N-H)$, 1068 $\delta(C-H)$. Для обоих комплексов соотнесение характеристичных полос имидазола в ИК-спектрах приведено по аналогии с [14, 15].

Для получения монокристаллического образца раствор имидазола в воде аккуратно по стеклянной палочке добавляли к водному раствору смеси солей без перемешивания, чтобы продукт медленно кристаллизовался вблизи границы раздела фаз двух растворов. Спустя несколько часов вырастают монокристаллы кубической формы, пригодные для PCA.

Обнаружено, что комплекс $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$ хорошо растворим в диметилформамиде (DMF), при этом практически нерастворим в воде, этаноле, изопропанолe и ацетоне. При осаждении монокристаллов из раствора $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$ в DMF медленной диффузией изопропанола образуется другая ДКС, в которой два имидазольных лиганда замещены на молекулы DMF: *cis*- $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$, структура которой также установлена методом PCA.

Монокристаллы *цис*-[Ni(im)₄(DMF)₂][RuNOCl₅] получали по следующей методике. Навеску 50 мг [Ni(im)₆][RuNOCl₅] · H₂O растворяли в 5 мл DMF в стеклянном стакане, затем к полученному раствору добавляли 5 мл изопропилового спирта без перемешивания. В течение нескольких часов формировались мелкие кристаллы комплексного соединения темно-фиолетового цвета, пригодные для PCA.

Следует отметить, что при быстром добавлении изопропанола (с перемешиванием) к раствору [Ni(im)₆][RuNOCl₅] · H₂O в DMF выпадает осадок, который, по данным рентгенофазового анализа (РФА), представляет собой смесь двух фаз: *цис*-[Ni(im)₄(DMF)₂][RuNOCl₅] и [Ni(im)₆][RuNOCl₅] · H₂O примерно в равном соотношении.

Дифрактограммы поликристаллических образцов соединений [Cu(im)₄][RuNOCl₅] и [Ni(im)₆][RuNOCl₅] · H₂O полностью соответствуют расчетным, полученным из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-RM4 (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке). Регистрацию дифрактограмм осуществляли в пошаговом режиме: для комплексов в диапазоне углов 2θ 5°–60°, для продуктов термоллиза в интервале углов 2θ 5°–135°. РФА продуктов термоллиза проводили в соответствии с данными, представленными в PDF-файле для чистых веществ [16]. Параметры металли-

ческих фаз уточняли по всему массиву данных с помощью прикладной программы Powder Cell 2.4 [17]. Размеры кристаллитов металлических фаз определяли по уравнению Шеррера (WINFIT 1.2.1) [18]. Состав фаз твердых растворов оценивали исходя из аддитивности атомных объемов.

Синхронный термический анализ, который включал одновременное проведение термogravиметрических исследований с дифференциальным термическим анализом (ДТА) и масс-спектрометрическим анализом выделенного газа, проводили на приборе STA 449F1 Jupiter, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403D Aëolos (Netzsch, Германия). Ионизацию электронным ударом с энергией 70 эВ, ионные токи для выбранных соотношений масса/заряд (*m/z*) анализировали в режиме MID с временем регистрации 0.1 с для каждого канала. Эксперименты проводили в атмосфере гелия или гелий-водородной смеси (10 об. % H₂ в He, 30 мл/мин). Использовали тигли из Al₂O₃, скорость нагрева составляла 10 град/мин в диапазоне температур 30–800°C. Массу навески ~10 мг. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета программ Proteus analysis.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре Bruker Nonius X8ApeX CCD при 150 К (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, φ,ω-сканирование). Коррекцию поглощения осуществляли с использованием программы SADABS. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК

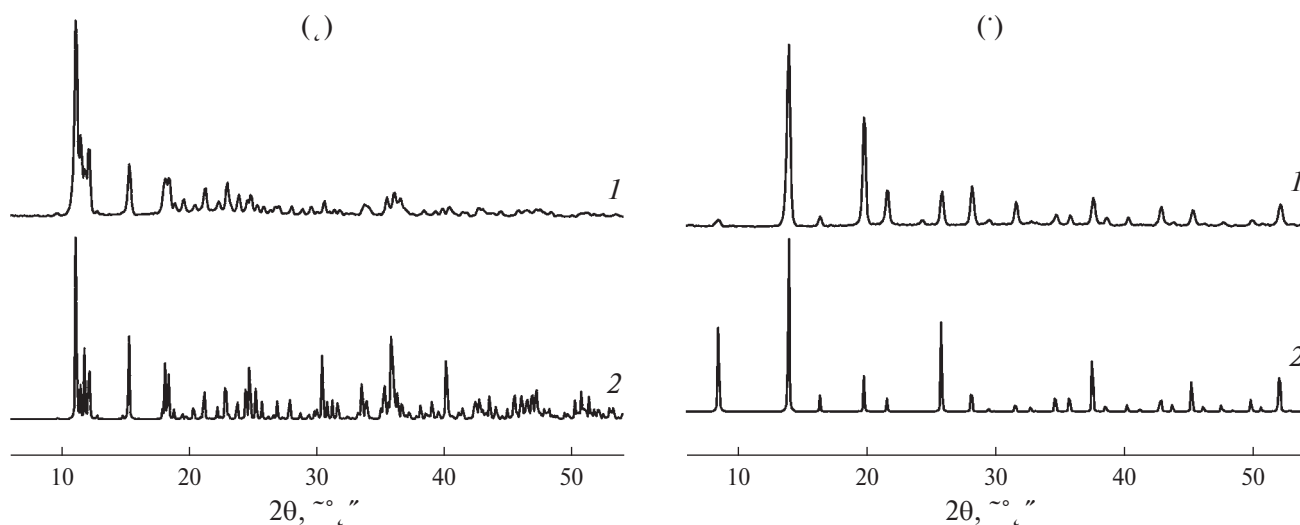


Рис. 1. Расчетные (1) и экспериментальные (2) дифрактограммы для [Cu(im)₄][RuNOCl₅] (а) и [Ni(im)₆][RuNOCl₅] · H₂O (б)

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и результаты уточнения структур комплексов

Параметр	Значение	
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{16}Cl_5CuN_9ORu$	$C_{18}H_{30}Cl_5N_{11}NiO_3Ru$
<i>M</i>	644.20	785.56
<i>T</i> , К	150	150
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	15.6986(4)	9.3762(5)
<i>b</i> , Å	17.9767(4)	15.3378(8)
<i>c</i> , Å	8.3969(2)	23.4593(14)
α , град	90	90
β , град	90	100.916(2)
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	2369.68(10)	3312.6(3)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.806	1.575
μ , мм ⁻¹	2.121	1.466
<i>F</i> (000)	1268.0	1584.0
Размер кристалла, мм ³	0.56 × 0.43 × 0.22	0.13 × 0.08 × 0.08
Диапазон сбора данных 2 θ , град	4.532–66.302	4.424–63.068
Число измеренных рефлексов	18580	47037
Число независимых рефлексов	4617 [<i>R</i> _{int} = 0.0672]	11030 [<i>R</i> _{int} = 0.0834]
GOOF	1.020	0.992
<i>R</i> [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.0650	<i>R</i> ₁ = 0.0498, <i>wR</i> ₂ = 0.1134
<i>R</i> [все данные]	<i>R</i> ₁ = 0.0787, <i>wR</i> ₂ = 0.0749	<i>R</i> ₁ = 0.0899, <i>wR</i> ₂ = 0.1354

с использованием пакета SHELXTL [19]. Позиции атомов водорода определены геометрически и уточнены в модели “жесткого тела”. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточняли анизотропно. Параметры элементарной ячейки и основные детали уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллографические данные полученных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) под номерами 2334187, 2334188 и могут быть получены по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

Для определения промежуточных продуктов термического разложения методом *ex situ* РФА были проведены дополнительные эксперименты. Навески синтезированных ДКС помещали в кварцевые лодочки и нагревали в кварцевом реакторе в трубчатой печи в токе водорода со скоростью нагрева 10 град/мин до заданной температуры. Затем реактор вынимали из печи для быстрого охлаждения и оставляли под током водорода до достижения комнатной температуры, после чего атмосферу меняли на гелий для удаления возможного сорбированного водорода на поверхности образца, продували в течение

10 мин и вынимали лодочку с продуктом термического разложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура двойных комплексных солей

[Cu(im)₄][RuNOCl₅]. Двойная комплексная соль [Cu(im)₄][RuNOCl₅] кристаллизуется в пр. гр. *Pnma*, центральные атомы обеих координационных сфер находятся в частных позициях Вайкоффа: Cu (4*a*, 0, 0, 0), Ru (4*c*; *x*, 0.25, *z*). Координационное окружение меди (рис. 2а) образовано четырьмя атомами азота имидазольных лигандов, которые вместе с центральным атомом меди лежат строго в одной плоскости в силу симметрии, центральные углы при атоме меди незначительно отличаются от прямого угла (89.03(8)°–90.97(8)°). Длины связей Cu–N равны 2.003(2) и 2.015(2) Å. Средние плоскости имидазольных лигандов, находящихся в *транс*-положении друг к другу, практически параллельны, а угол между плоскостями лигандов в *цис*-положении равен 82.5°. В анионном фрагменте [RuNOCl₅]^{2–} длины связей Ru–Cl лежат в диапа-

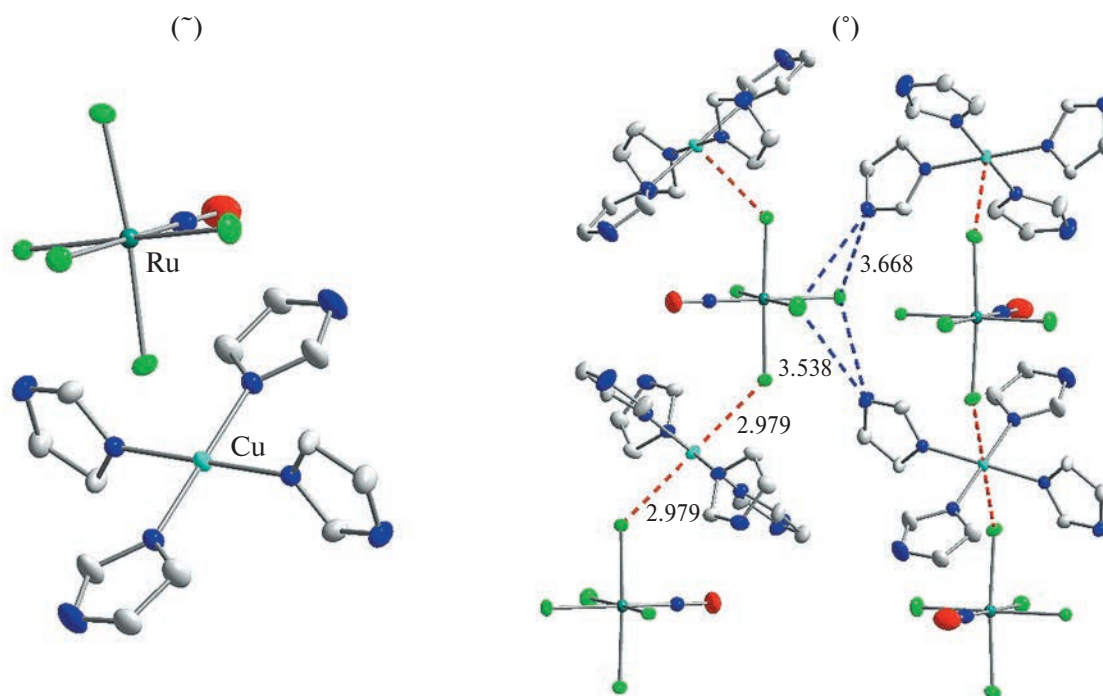


Рис. 2. Катионная и анионная части ДКС [Cu(im)₄][RuNOCl₅]. Атомы водорода не показаны для ясности, тепловые эллипсоиды даны с вероятностью 50% (а). Упаковка анионных и катионных фрагментов в ДКС [Cu(im)₄][RuNOCl₅] (б)

зоне 2.364(1)–2.380(1) Å, связь Ru—Cl в *транс*-положении к нитрогруппе является наиболее короткой. Геометрические параметры фрагмента Ru—NO типичны для комплексов {RuNO}⁶ [20], укороченные длины связей Ru—N (1.727(3) Å), N—O (1.153(4) Å), а также угол RuNO (178.0(3)°), близкий к развернутому, обусловлены наличием общих связывающих π -орбиталей.

Центральные углы при атоме рутения варьируются в диапазоне 87.96(2)°–93.9(1)°, при этом все центральные углы ONRuCl > 90°, т.е. атом рутения смещен к нитрогруппе относительно плоскости экваториальных лигандов. В кристаллической упаковке анионные и катионные фрагменты связаны слабыми контактами Cl—Cu—Cl длиной 2.979 Å, образуя зигзагообразные цепочки (рис. 2б), связанные между собой слабыми водородными связями N—H...Cl между некоординированными атомами азота имидазольных лигандов и хлоролигандов [RuNOCl₅]²⁻. Расстояния между атомами N...Cl этих контактов равны 3.319–3.563 Å. Образование цепочечных полимерных структур в солях координационных катионов меди с металлокомплексными анионами является достаточно типичным. Наличие подобных контактов отмечено для солей с металлоцианатами [24], оксованадатами [25] и хлорометаллатами (IrCl₆²⁻ [21], {MnCl₄(H₂O)₂} [22],

ReCl₆²⁻ [23], RuNOCl₅²⁻ [26]). Для известных примеров солей с хлорометаллатами аксиальные контакты Cu—Cl лежат в диапазоне 2.8–2.9 Å, что достаточно близко к значениям, полученным для исследуемой ДКС [Cu(im)₄][RuNOCl₅].

[Ni(im)₆][RuNOCl₅] · H₂O и [Ni(im)₄(DMF)₂][RuNOCl₅]. При осаждении из водного раствора двойная комплексная соль [Ni(im)₆][RuNOCl₅] · H₂O кристаллизуется в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке с параметром $a = 17.796(2)$ Å. Положение атомов металлов определяется однозначно, они находятся в частных позициях Вайкоффа: Ru (16c; 1/8, 1/8, 1/8) и Ni (16d; 5/8, 5/8, 5/8). В силу высокой симметрии частных позиций положение более легких атомов удастся определить лишь вокруг никеля, который координирован шестью имидазольными лигандами. В то же время дифрактограмма, рассчитанная по положению атомов металлов, хорошо сходится для экспериментальной, полученной для поликристаллического образца (рис. 16). По данным ИК-спектроскопии, элементного анализа и термогравиметрии с масс-спектром выделяющихся газов, в составе ДКС [Ni(im)₆][RuNOCl₅] · H₂O присутствует также кристаллизационная вода. По сравнению со спектрами [Cu(im)₄][RuNOCl₅] полоса валентных колебаний N—H существенно уширяется,

появляется также дополнительная полоса $\nu(\text{OH})$ с волновым числом 3556 см^{-1} .

При осаждении $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ из DMF изопропанолом удается получить монокристаллы ДКС $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$, в которой два имидазольных лиганда замещены на молекулы DMF (рис. 3), что снимает разупорядочение катионной части комплексного соединения и позволяет однозначно определить кристаллографические параметры.

Данное соединение кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$, кристаллическая упаковка формируется слабосвязанными катионными и анионными фрагментами. В катионном фрагменте $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2]^{2+}$ координированные через кислород DMF-лиганды находятся в *цис*-положении, оставшиеся позиции в октаэдрическом окружении никеля заняты атомами азота имидазольных лигандов. Расстояния $\text{Ni}-\text{N}$ лежат

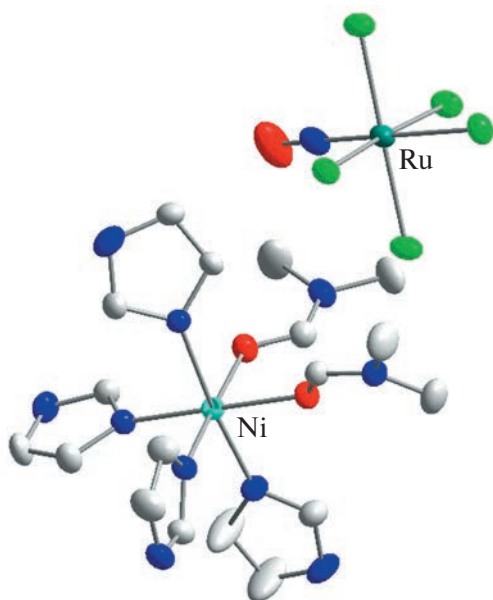


Рис. 3. Катионный и анионный фрагменты в ДКС $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$

в диапазоне $2.072(3)–2.086(3)\text{ Å}$, расстояния $\text{Ni}-\text{O}(\text{DMF})$ равны $2.124(2)$ и $2.140(2)\text{ Å}$. Центральные углы при атоме Ni лежат в диапазоне $85.2(1)–95.5(2)^\circ$. Строение катионного фрагмента RuNOCl_5^{2-} в целом повторяет особенности, указанные выше для соли $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$. Расстояния $\text{Ru}-\text{Cl}$ лежат в диапазоне $2.362(1)–2.388(1)\text{ Å}$, наиболее короткая связь $\text{Ru}-\text{Cl}$ также находится в *транс*-положении к нитрозо-группе. Геометрические параметры фрагмента $\text{Ru}-\text{NO}$ и центральные углы при атоме рутения в ДКС $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ и $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$ приведены в табл. 2.

Термическое поведение двойных комплексных солей

Термическое разложение ДКС $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ в восстановительной и инертной атмосфере протекает подобно. Общий ход термолиза можно разделить на три этапа, протекающих в интервале температур $150–360$, $360–500$ и $500–700^\circ\text{C}$ соответственно (рис. 4). На первом этапе на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект ($T_{\text{нач.}} = 155^\circ\text{C}$), связанный с процессом плавления исходного комплекса. При этом в случае комплекса, содержащего катион $[\text{Cu}(\text{im})_4]^{2+}$, за эндотермическим эффектом практически сразу следует экзотермический эффект, что может быть связано с побочными процессами, возникающими при плавлении образца. Первый этап разложения состоит из четырех плохо разделенных ступеней и приводит к потере $\sim 30\%$ массы как в восстановительной, так и в инертной атмосфере. При этом на кривой ДТА наблюдаются незначительные тепловые эффекты. На втором этапе в интервале температур $360–500^\circ\text{C}$ наблюдается плавная потеря массы образцом. Последний этап приводит к полному разложению промежуточных продуктов, образовавшихся на предыдущих ступенях. При этом масса конечного продукта всегда оказывается завышенной

Таблица 2. Основные длины связей и углы в структурах ДКС $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ и $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$

Связь, угол	$d, \text{ Å}; \omega, \text{ град}$	
	$[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$	$[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$
$\text{Ru}-\text{Cl}$	$2.364(1), 2.380(1)$	$2.362(1)–2.388(1)$
$\text{Ru}-\text{NO}$	$1.727(3)$	$1.721(3)$
$\text{N}-\text{O}$	$1.153(4)$	$1.134(4)$
RuNO	$178.0(3)$	$174.8(4)$
$\text{M}-\text{N} (\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni})$	$2.003(2), 2.015(2)$	$2.072(3)–2.086(3)$
$(\text{Ni}-\text{O})_{\text{акс}}$	—	$2.124(2), 2.140(2)$

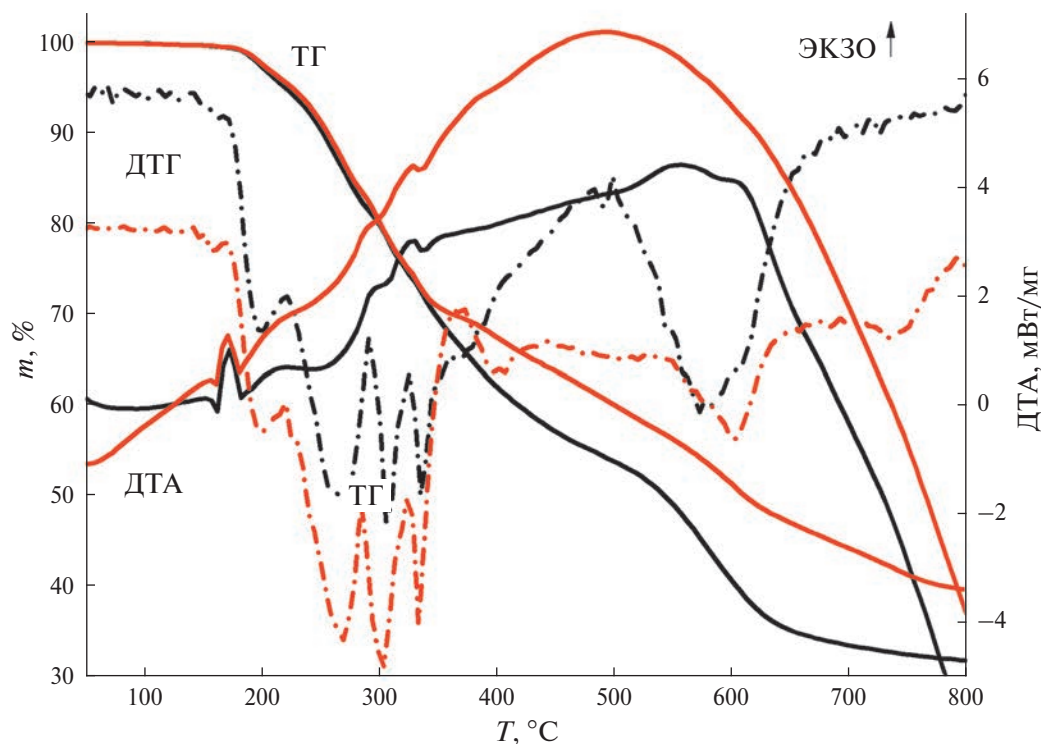


Рис. 4. Кривые термического анализа для $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_3]$ в инертной (красные линии) и восстановительной (черные линии) атмосфере

по сравнению с расчетным значением. Расчетное содержание металлов в комплексе составляет 25.7%. Масса конечного продукта, полученного в атмосфере водорода, составляет 31.7%, в инертной атмосфере — 39.5%. Такое завышение массы обусловлено выделением аморфного углерода в процессе термической деструкции углеродсодержащих лигандов как в инертной, так и в восстановительной атмосфере.

По данным РФА, конечным продуктом разложения $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_3]$ в атмосферах гелия и водорода является смесь металлических меди и рутения.

Термическое разложение ДКС $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в восстановительной и инертной атмосфере в целом протекает аналогично медьсодержащей ДКС. Удаление молекул кристаллизационной воды происходит в интервале температур 40–140°C ($m/z = 18$ на масс-спектре). Общий ход термолиза безводной соли можно разделить на три этапа, протекающих при температурах 180–340, 340–410 и 410–700°C соответственно (рис. 5).

На первом этапе на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект ($T_{\text{нач.}} = 198^\circ\text{C}$), связанный с процессом плавления исходного ком-

плекса. В процессе плавления образец начинает заметно терять массу. Первый этап разложения состоит из ряда плохо разделенных ступеней и приводит к потере 27% массы в восстановительной атмосфере и 23% массы в инертной атмосфере. При этом на кривых ДТА практически не наблюдается тепловых эффектов. На этом этапе происходит частичное удаление молекул имидазола в газовую фазу за счет испарения ($T_{\text{кип}} = 256^\circ\text{C}$), а также термические превращения, связанные с образованием промежуточных продуктов, имеющих полимерное строение. На втором этапе в интервале температур 340–410°C наблюдается ступень потери массы, сопровождаемая эндотермическим эффектом. На этом этапе происходит дальнейшая термодеструкция углеродсодержащих промежуточных продуктов и частичное восстановление металлов, входящих в состав исходной ДКС. Последний этап (410–700°C) приводит к разложению промежуточных продуктов, образовавшихся на предыдущих ступенях, формированию и укрупнению металлических частиц — конечных продуктов термолиза. При этом масса конечного продукта также всегда оказывается завышенной по сравнению с расчетным значением за счет образования аморфного углерода. Масса

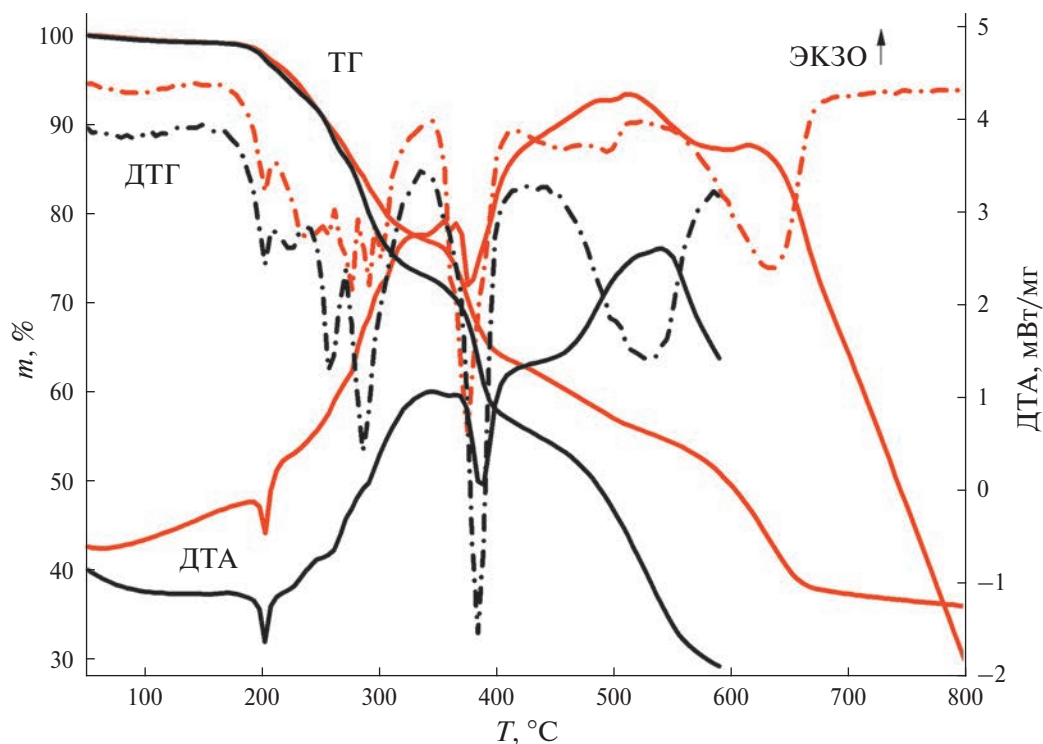


Рис. 5. Кривые термического анализа для $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в инертной (красные линии) и восстановительной (черные линии) атмосфере

конечного продукта, полученного в атмосфере водорода, составляет 29.1%, в инертной атмосфере – 35.9%. При этом расчетное значение для $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 20.1%.

По данным РФА, конечным продуктом разложения $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия является смесь металлических никеля и рутения. В атмосфере водорода удастся получить твердый раствор никеля и рутения, поэтому было проведено дополнительное исследование промежуточных продуктов термического разложения с привлечением метода *ex situ* РФА.

По данным *ex situ* РФА, при термическом разложении обеих ДКС в атмосфере водорода при температуре 250°C полностью исчезают рефлексы исходного соединения и появляются пики промежуточного соединения, по-видимому, полимерного строения (рис. 6а). Рефлексы металлов при данной температуре отсутствуют.

Повышение конечной температуры термолиза $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ до 400°C приводит к полному исчезновению рефлексов промежуточных соединений, появлению пиков металлической меди и незначительному подъему фона в области рефлексов металлического рутения. При нагреве до 800°C помимо пиков металличе-

ской меди ($a = 3.615 \text{ \AA}$, $V/Z = 11.81 \text{ \AA}^3$, область когерентного рассеяния (ОКР) 23–30 нм) становятся хорошо видны пики ГПУ-фазы рутения ($a = 2.706$, $c = 4.282 \text{ \AA}$, $V/Z = 13.57 \text{ \AA}^3$, ОКР 3–4 нм) (рис. 7а).

Данные РФА промежуточных продуктов при термическом разложении $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере водорода показывают схожий характер термолиза. Так, при температуре 250°C полностью исчезают рефлексы исходного соединения и появляются пики промежуточного соединения, как и в случае комплекса с медью, по-видимому, полимерного строения (рис. 6б).

Повышение температуры термолиза $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 400°C приводит к полному исчезновению рефлексов промежуточных соединений и появлению пиков ГЦК- и ГПУ-фаз металлов (рис. 7б). Уточнение параметров элементарных ячеек дает следующие значения: для ГЦК-фазы $a = 3.524 \text{ \AA}$, $V/Z = 10.94 \text{ \AA}^3$, ОКР 12–22 нм, что соответствует металлическому никелю; для ГПУ-фазы $a = 2.659$, $c = 4.231 \text{ \AA}$, $V/Z = 12.95$, ОКР 3–4 нм, что соответствует твердому раствору $\text{Ni}_{0.27}\text{Ru}_{0.73}$. Повышение температуры термолиза до 800°C приводит к распаду твердого раствора, увеличению интенсивно-

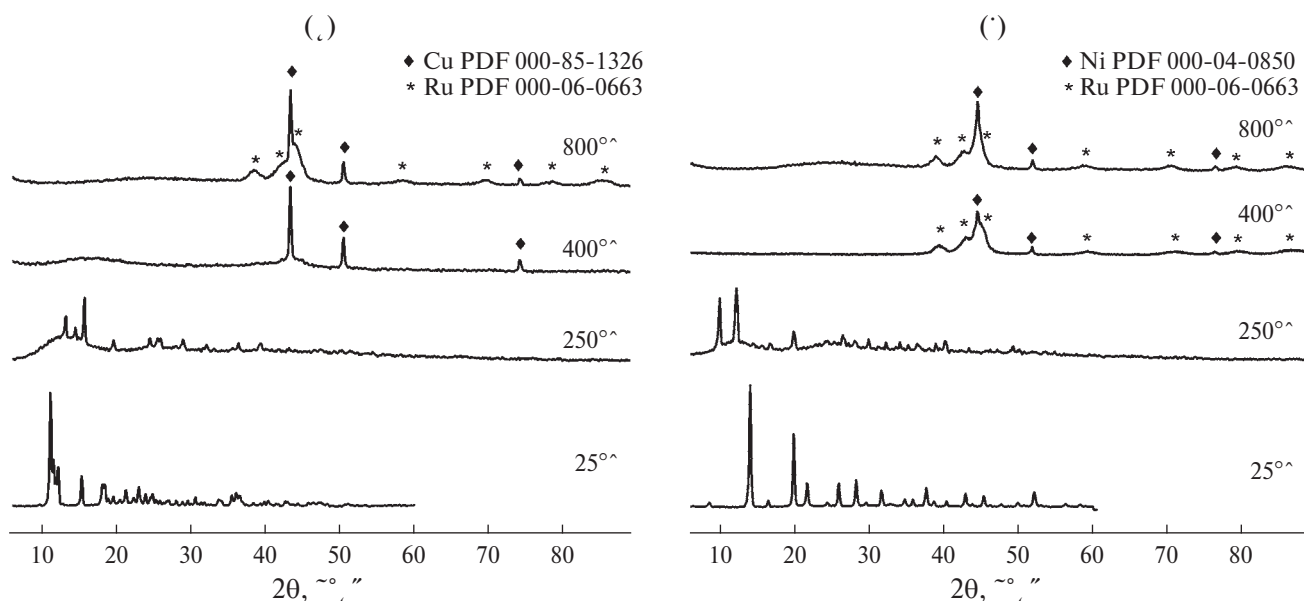


Рис. 6. Экспериментальные дифрактограммы продуктов термического разложения ДКС $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ (а) и $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) в атмосфере водорода при различных температурах

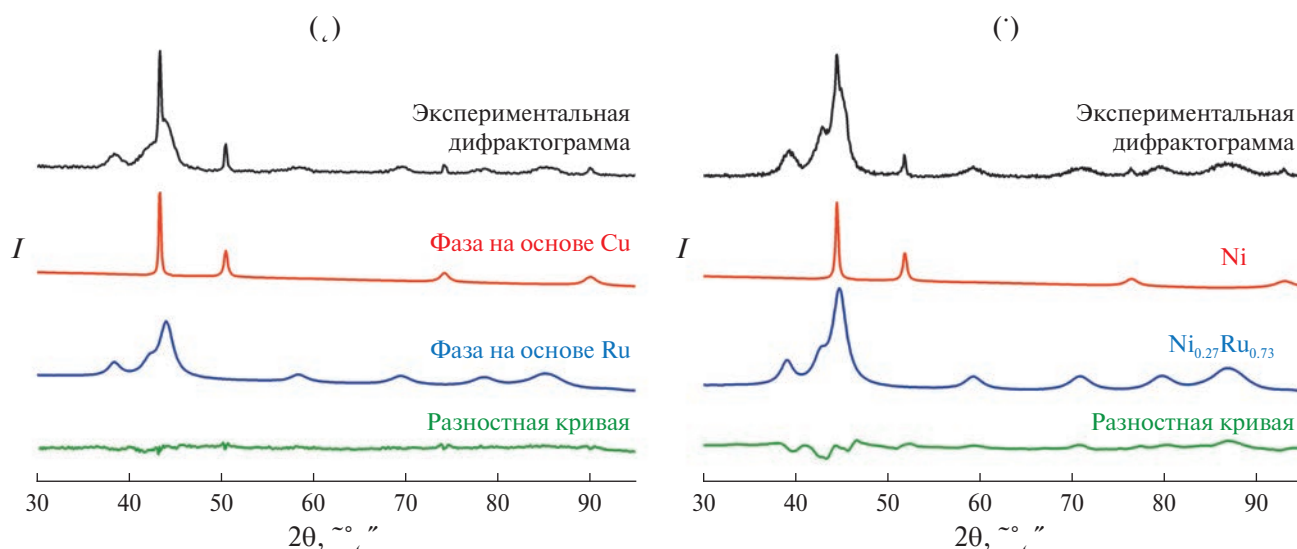


Рис. 7. Экспериментальные дифрактограммы продуктов термического разложения в атмосфере водорода ДКС $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ при 800°C (а) и $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 400°C (б), теоретические дифрактограммы, отвечающие металлическим Cu, Ni, Ru и твердому раствору $\text{Ni}_{0.27}\text{Ru}_{0.73}$, а также разностные кривые между экспериментальной дифрактограммой и суммарной теоретической

сти пиков ГЦК-фазы никеля и его укрупнению (ОКР 19–26 нм). Уточнение параметров ГПУ-фазы дает следующие значения: $a = 2.674$, $c = 4.253 \text{ \AA}$, $V/Z = 13.17 \text{ \AA}^3$, ОКР 4–5 нм, что соответствует твердому раствору $\text{Ni}_{0.18}\text{Ru}_{0.82}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы новые двойные комплексные соли $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$,

$[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и *cis*- $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$ и установлена их кристаллическая структура. Изучены термические свойства синтезированных ДКС в инертной и восстановительной атмосфере с привлечением синхронного ТГ–ДТА и *ex situ* РФА промежуточных и конечных продуктов термоллиза.

Термическое разложение протекает в три этапа. При этом конечные продукты термоллиза ДКС в инертной и восстановительной атмо-

сфере представляют собой смесь аморфного углерода и чистых металлов меди и рутения или никеля и рутения соответственно. Присутствие аморфного углерода обусловлено выделением в процессе термической деструкции углеродсодержащих лигандов, входящих в состав исходных ДКС. В системе Ni–Ru при термолизе в восстановительной атмосфере до 400°C удастся получить пересыщенный твердый раствор $\text{Ni}_{0.27}\text{Ru}_{0.73}$. Повышение температуры термолиза до 800°C приводит к распаду твердого раствора: на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, соответствующие твердому раствору $\text{Ni}_{0.18}\text{Ru}_{0.82}$ и чистому никелю.

К достоинствам синтезированных соединений как предшественников биметаллических порошков следует отнести простоту их получения, устойчивость на воздухе при комнатной температуре и относительно невысокую температуру разложения в восстановительной и инертной атмосфере. Термолиз ДКС, содержащих в своем составе относительно простые органические лиганды (например, этилендиамин или пиридин), зачастую сопровождается их выделением в газовую фазу в неизменном виде [11, 26], что, с одной стороны, может способствовать снижению конечной температуры термолиза, а с другой — разделять во времени (по температуре) стадии выделения в металлическую фазу металлов катионной и анионной частей исходного комплексного соединения. Такое раздельное выделение металлов не позволяет получить метастабильные твердые растворы этих металлов. Использование ДКС с менее летучими органическими лигандами при термолизе приводит к их неполному удалению и образованию большого количества аморфного углерода, который может способствовать предотвращению агломерации образующихся наночастиц металлов и формированию твердых растворов выделяющихся металлов [27]. Указанный подход к синтезу метастабильных твердых растворов металлов был реализован нами в данной работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом (проект № 21-73-20203) Российского научного фонда (в части синтеза и исследования термических свойств комплексных соединений) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8 и проект № 121031700315-2

(в части исследования кристаллических структур комплексных соединений).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukuda R., Takagi N., Sakaki S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 300.
<https://doi.org/acs.jpcc.6b09280>
2. Martynova S.A., Filatov E.Yu., Korenev S.V. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 212. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.008>
3. Liu J., Zhang L.L., Zhang J. et al. // Nanoscale. 2013. V. 22 P. 11044.
<https://doi.org/10.1039/C3NR03813K>
4. Thirumalai D., Lee J.-U., Choi H. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 54. P. 1947.
<https://doi.org/10.1039/D0CC07518C>
5. Masson G.H.C., Cruz T.R., Gois P.D.S. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 11466.
<https://doi.org/10.1039/D1NJ01498F>
6. Sreenavya A., Ahammed S., Ramachandran A. et al. // Catal. Letters. 2022. V. 152. P. 848.
<https://doi.org/10.1007/s10562-021-03673-x>
7. Elia N., Estephane J., Poupin C. et al. // ChemCatChem. 2021. V. 13. P. 1559.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202001687>
8. Ishihara A., Qian E.W., Finahari I.N. et al. // Fuel. 2005. V. 84. P. 1462.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.006>
9. Potemkin D.I., Saparbaev E.S., Zadesenets A.V. et al. // Catal. Ind. 2018. V. 10. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/S2070050418010099>
10. Kostin G.A., Plyusnin P.E., Filatov E.Y. et al. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 217.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.065>
11. Filatov E.Yu., Borodin A.O., Kuratieva N.V. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. P. 19009.
<https://doi.org/10.1039/D2NJ03402F>
12. Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 3. С. 271.
13. Mercer E.E., McAllister W.A., Durig J.R. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1881.
<https://doi.org/10.1021/ic50045a010>
14. Archer S.J., Auf der Heyde T.P.E., Foulds G.A. et al. // Trans. Met. Chem. 1982. V. 7. P. 59.
<https://doi.org/10.1007/BF00623811>
15. Naumov P., Jovanovski G. // Spectrosc. Lett. 1999. V. 32. P. 237.
<https://doi.org/10.1080/00387019909349980>

16. Powder Diffraction File, PDF-2, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA. Powder Diff. File, PDF-2, Int. Cent. Diff. Data, Pennsylvania, USA (2014).
17. Kraus W., Nolze G. POWDERCELL 2.4. Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Patterns; Federal Institute for Materials Research and Testing: Berlin, 2000.
18. Krumm S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis, Mater. Sci. Forum, 1996. P. 228.
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
20. Enemark J.H., Feltham R.D. // Coord. Chem. Rev. 1974. V. 13. P. 339.
<https://doi.org/10.1002/9780470145227.ch88>
21. Sanchis-Perucho A., Martínez-Lillo J. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 13925.
<https://doi.org/10.1039/c9dt02884f>
22. Samol'ova E., Kuchar J., Grzimek V. et al. // Polyhedron. 2019. V. 170. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.05.024>
23. Pedersen A.H., Julve M., Martínez-Lillo J. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 16025.
<https://doi.org/10.1039/c7dt02216f>
24. Mwanza T., Kürkcüoğlu G.S., Ünver H. et al. // J. Solid State Chem. 2022. V. 314. P. 123344.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123344>
25. Jikun Li, Xianqiang Huang, Song Yang et al. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. № 4. P. 1907.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00086>
26. Бородин А.О., Филатов Е.Ю., Куратьева Н.В. и др. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 11. P. 118092.
https://doi.org/10.26902/jsc_id118092
27. Скорик Н.А., Ильина К.А., Козик В.В. // Журн. не-орган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1597.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21110180>
28. Костин Г.А., Бородин А.О., Куратьева Н.В. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 4. С. 244.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X13040063>

NOVEL DOUBLE COMPLEX SALTS $[M(im)_n][RuNOCl_5]$ ($M = Ni, Cu$): SYNTHESIS, STRUCTURE, THERMAL PROPERTIES

A. O. Borodin^{a,*}, E. Yu. Filatov^a, P. E. Plusnin^a, N. V. Kuratieva^a, S. V. Korenev^a, G. A. Kostin^a

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, 630090 Russia

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

Methods for the synthesis of new double complex salts $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$, $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$ and $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$ have been developed and their crystalline properties have been determined. The thermal properties of synthesized DCS were studied in inert and reducing atmospheres using synchronous TG–DTA/EGA–MS analysis and ex situ X-ray diffraction of intermediate and final thermolysis products. It has been established that thermal decomposition occurs in three stages. The final products of thermolysis of $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$ in inert and reducing atmospheres are a mixture of copper and ruthenium, and the product of thermal decomposition of $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$ in an inert atmosphere is a mixture of nickel and ruthenium. In the nickel-ruthenium system, upon thermolysis in a reducing atmosphere in the range of up to 400°C, it is possible to obtain a supersaturated solid solution of $Ni_{0.27}Ru_{0.73}$. Increasing the thermolysis temperature to 800°C leads to partial decomposition of the solid solution.

Keywords: double complex salts, ruthenium nitroso complexes, thermal analysis, metastable nanoalloys

СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ НАНОТРУБОК SiC

© 2024 г. П. Н. Дьячков^{a,*}, П. А. Кулямин^a^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 10.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

В рамках релятивистского метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн рассчитаны зависимости зонной структуры одностенных SiC-нанотрубок (n_1, n_2) , где $n_1 = 7$, $0 \leq n_2 \leq 7$, от спина и хиральности. Установлено, что нанотрубки являются широкозонными полупроводниками с E_g от 2.26 до 3.15 эВ, а спин-орбитальное расщепление краев валентной зоны и зоны проводимости лежит в диапазоне 0.05–3.5 мэВ. Значения энергии спин-орбитальных щелей в правовинтовых и левовинтовых энантиомерах совпадают, но спины у них имеют противоположное направление. Отмечены хиральные нанотрубки, наиболее пригодные для селективного спинового транспорта с потенциально высокими потоками α - и β -электронов в противоположных направлениях.

Ключевые слова: одностенные нанотрубки SiC, свойства, зависящие от спина и хиральности, цилиндрические волны, селективный спиновый транспорт

DOI: 10.31857/S0044457X24090125, EDN: JSOTRX

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллический карбид кремния (SiC) — широкозонный полупроводник с гексагональной или кубической структурой, высокой твердостью, химической стойкостью, хорошей теплопроводностью и высоким напряжением пробоя, что определяет возможности его использования в электрических и оптических устройствах, полевых транзисторах, излучателях и химических сенсорах, способных работать в агрессивных средах, при механических нагрузках и высоких температурах [1–3]. К настоящему времени SiC-наноматериалы синтезированы в виде нанолент [4, 5] и слоев [6, 7], квантовых точек и кластеров молекулярных размеров [8–11], одномерных наностержней [12] и нанопроводов [13, 14]. Со времени публикации в 2002 г. первой работы [15] по получению карбида кремния в форме нанотрубок были разработаны различные методики, основанные на реакциях кремния с углеродными нанотрубками [15–21]. Нанотрубки SiC имеют вид цилиндрических поверхностей, покрытых шестиугольниками Si_3C_3 с длиной связи $d_{\text{Si-C}} = 1.81 \text{ \AA}$ (рис. 1). Как и в более знакомых кремниевых и углеродных нанотрубках, они могут различаться радиусом и ориентацией шестиугольников относительно

оси нанотрубок, обычно описываемой двумя целыми числами (n_1, n_2) , где $n_1 > 0$, $0 \leq n_2 \leq n_1$ [22]. Такие нанотрубки могут обладать вращательной симметрией C_n , где n — наибольший общий делитель индексов n_1 и n_2 , и, что еще более важно, винтовой симметрией $S(h_z, \omega)$ в виде сдвигов на

$$h_z = \frac{3nd_{\text{Si-C}}}{2(n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2)^{1/2}} \quad (1)$$

вдоль оси цилиндра с одновременным поворотом вокруг оси на угол

$$\omega = \pm 2\pi \frac{p_1n_1 + p_2n_2 + (p_2n_1 + p_1n_2)/2}{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2}. \quad (2)$$

Большой интерес к кремний-углеродным нанотрубкам как к потенциальным материалам для наноэлектроники привел к появлению многочисленных расчетов их электронной структуры и свойств. Уже в 2004 г. для кластерных моделей SiC-нанотрубок (6, 6) и (12, 0) методами сильной связи и молекулярной динамики была рассчитана равновесная геометрия, энергия образования и плотность электронных состояний [23]. Расчеты показали, что нанотрубка (6, 6) типа “кресло” на 0.05 эВ в расчете на формульную единицу стабильнее нанотрубки (12, 0) типа “зигзаг”. Обе нанотрубки имеют слабофри-

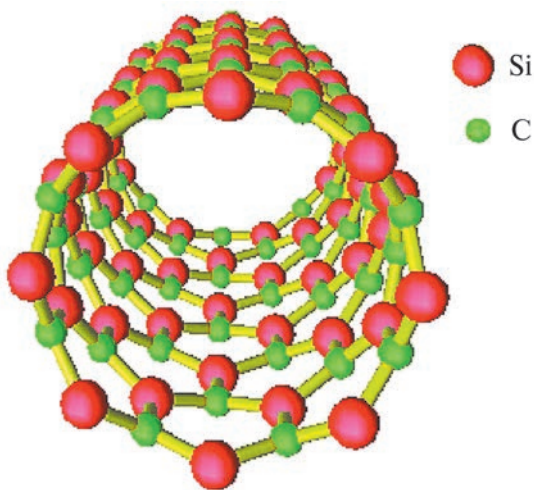


Рис. 1. Структура типичной нанотрубки SiC

рованную структуру, в результате чего атомы C слегка смещены наружу, а атомы Si — внутрь цилиндрического слоя. Трубки имеют ширину запрещенной зоны $E_g = 3.2\text{--}3.5$ эВ, близкую к $E_g = 3\text{--}3.3$ эВ для кристаллического SiC. Позднее эти результаты были дополнены расчетами зонной структуры и диэлектрических функций для более широкого круга соединений. С помощью базиса из плоских волн были определены зонные структуры трубок (n, n) с n от 9 до 12 [24], методом псевдопотенциала рассчитаны нанотрубки $(n, 0)$ с $n = 8\text{--}14$ и (n, n) с $n = 3\text{--}10$ [25]. С использованием атомного базиса рассчитаны электронные уровни кластеров конечной длины (n, n) с n от 20 до 100 [26]. В одной из последних работ с помощью неэмпирического метода сильной связи были рассчитаны гексагональный слой SiC и 30 нехиральных нанотрубок диаметром 5–34 Å и обнаружено, что ширина запрещенной зоны (2.2 эВ) в слое и в нанотрубках больших диаметров совпадает, а уменьшение диаметра сопровождается постепенным сужением оптической щели до 1.84 эВ в трубках (n, n) и до 0.5 эВ в трубках $(n, 0)$ [27]. На примере нанотрубок (5, 5) и (9, 0) исследованы электронные свойства нанотрубок с примесями замещения атомов Si и C на B и N [28]. Сообщалось также о теоретических исследованиях гидрирования SiC-нанотрубок [29] и декорирования трубок группами CH_3 , SiH_3 , NH и NH_2 [30, 31]. Рассчитаны эффекты межслоевого взаимодействия в некоторых многостенных нанотрубках [22, 32]. С использованием кластеров SiC длиной до 15 Å и диаметром 2–9 Å с помощью программы GAUSSIAN 03 рассчитаны электронные уровни

14 моделей хиральных нанотрубок SiC с оборванными связями, насыщенными атомами водорода; по мере уменьшения радиусов кластеров наблюдалось уменьшение энергетической щели между высшими занятыми и низшими незанятыми молекулярными орбиталями от 2.9 до 0.2 эВ [33]. Для нехиральных SiC-нанотрубок (8, 0), (8, 8), (16, 0) и (16, 16) с помощью *ab initio* расчетов и теоретико-группового анализа было определено влияние поперечного электрического поля на оптические щели [34] и обнаружено, что поле 20 В/Å уменьшает запрещенную зону трубки (8, 8) на 1%, а трубки (8, 0) — на 25%. Эти результаты были дополнены расчетами воздействия поперечных и продольных электрических полей на нанотрубку (8, 4) с дефектами Стоуна–Уэйлса [35]. Аналогичным методом были рассчитаны спектры проводимости модели химического сенсора в виде трубки (8, 0), находящейся в контакте с двумя золотыми электродами и с молекулой диоксида азота, адсорбированной на трубке [36]. Кроме того, было изучено влияние адсорбции молекулярного кислорода на электронные характеристики нанотрубок (6, 0) и (6, 6), находящихся в контакте с полупроводниковыми и металлическими электродами [37]. Механические свойства SiC-нанотрубок изучали методами молекулярной динамики с *ab initio* расчетами силовых констант [38, 39]. В работах [40–42] проведено молекулярно-динамическое моделирование структуры воды в SiC-нанотрубках, определены скорости переноса в них воды и ионов Na^+ и Cl^- под действием приложенного напряжения и давления, а также дана оценка возможности использования трубок в устройствах для опреснения воды.

Как видим, важная информация о геометрии, стабильности, зонной структуре и некоторых свойствах SiC-нанотрубок известна из предыдущих моделей и расчетов *ab initio*. Однако эти расчеты ограничивались нехиральными нанотрубками и проводились с помощью нерелятивистских подходов в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием и с учетом только трансляционной симметрии трубок, пренебрегая винтовой и вращательной симметрией соединений.

Цель настоящей работы — теоретическое исследование спиновых состояний в хиральных SiC-нанотрубках. Отметим, что в настоящее время хиральная спинтроника является быстро развивающейся областью, это делает изучение

свойств хиральных нанотрубок чрезвычайно актуальной задачей неорганического материаловедения [43–49]. В хиральных системах могут создаваться хиральные спиновые токи, причем перемещающиеся спины также становятся хиральными за счет взаимодействия с винтовой атомной структурой материала. Транспорт электронов зависит от взаимной ориентации векторов винтовой оси хирального материала и спина. Совпадение этих векторов благоприятствует переносу электронов, а если они ориентированы в противоположных направлениях, то электронный транспорт затрудняется. Этот эффект называется индуцированной хиральностью спиновой селективностью. Он используется в спинтронике для фильтрации спинов, спин-зависимой передачи и туннелирования электронов между электродами с возможным применением в аппаратном обеспечении квантовых вычислений.

Для выявления эффектов хиральности и спина будем применять релятивистский симметризованный линейаризованный метод присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [50–52], который является расширением на соединения с трубчатой геометрией стандартной теории линейаризованных присоединенных плоских волн, очень популярной в исследованиях кристаллов. Мы учитываем свойства винтовой и вращательной симметрии SiC-нанотрубок, и возможны расчеты любой хиральной трубки независимо от числа атомов в трансляционной ячейке. Ранее с помощью метода ЛПЦВ мы исследовали электронные и спиновые свойства хиральных кремниевых, углеродных, золотых, платиновых и кремний-германиевых нанотрубок [52–56].

МЕТОД РАСЧЕТА

Мы применяли двухкомпонентный гамильтониан, записанный с использованием единиц Ридберга в виде:

$$H = -\Delta + V(r) + (1/c^2)\sigma \cdot [(\nabla V(r) \times p)]. \quad (3)$$

Первые два члена описывают нерелятивистскую часть H_0 гамильтониана, а последний представляет собой вклад спин-орбитальной связи H_{SO} ; c — скорость света, σ — матрица Паули. Для потенциала $V(r)$ используются приближения локальной плотности $\rho^{1/3}$ и маффин-тин приближение. Свойства винтовой и вращательной симметрии одностенных трубок учитывали при написании базисных функций и матричных

элементов гамильтониана. Чтобы найти собственные значения H , сначала вычисляли собственные функции Ψ_{λ_0} и собственные энергии $E_{\lambda_0}(k)$ нерелятивистской части H_0 . Затем базис удваивали за счет включения спиновых функции $\Psi_{\lambda_0}\chi$ ($\chi = \alpha$ или β) и вычисляли матричные элементы H_{SO} с использованием спин-зависимого базисного набора. Наконец, энергии и волновые функции гамильтониана определяли диагонализацией вековой матрицы. Явные формулы для базисных функций и вековых уравнений для нерелятивистской и релятивистской версий метода ЛПЦВ приведены в наших предыдущих публикациях [50–52]. Все длины связей d_{Si-C} в нанотрубках полагали равными 1.81 Å, а радиусы МТ-сфер — половине d_{Si-C} . Сходимость расчетов была достигнута при использовании ~60 базисных функций. В качестве типичного примера мы рассчитали серию из восьми SiC-нанотрубок (n_1, n_2) с $n_1 = 7, 7 \geq n_2 \geq 0$ и радиусами 6.04–3.49 Å. В этом ряду встречаются шесть хиральных трубок с $6 \geq n_2 \geq 1$ и две нехиральные: (7, 7) и (7, 0).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем обсуждение с результатов расчетов хиральной трубки (7, 5). На рис. 2а показан общий вид электронных дисперсионных кривых этой трубки для положительных и отрицательных значений волнового вектора k . В выбранном масштабе энергий спин-орбитальные расщепления уровней неразличимы и представленные дисперсионные кривые выглядят совпадающими для правовинтовой (rh) и левовинтовой (lh) трубок (7, 5). Благодаря полному учету симметрии трубок, сводящему элементарную ячейку к двум атомам с восемью валентными электронами, зонная структура нанотрубки представляется в виде четырех дважды заполненных дисперсионных кривых валентной зоны, отделенных запрещенной зоной от состояний зоны проводимости. В пренебрежении спин-орбитальными эффектами энергия электронов не меняется при изменении знака волнового вектора $E(k) = E(-k)$. Стрелками показано положение краев зоны проводимости и валентной зоны. Минимальная щель в запрещенной зоне соответствует переходам с энергией 2.88 эВ вблизи противоположных краев зоны Бриллюэна (рис. 2б). Ширина валентной зоны равна 14.5 эВ и включает внутреннюю зону смешанных 3s(Si)- и 2s(C)-состояний шириной 3.5 эВ и верхнюю зону шириной 7 эВ, образованную тремя дис-

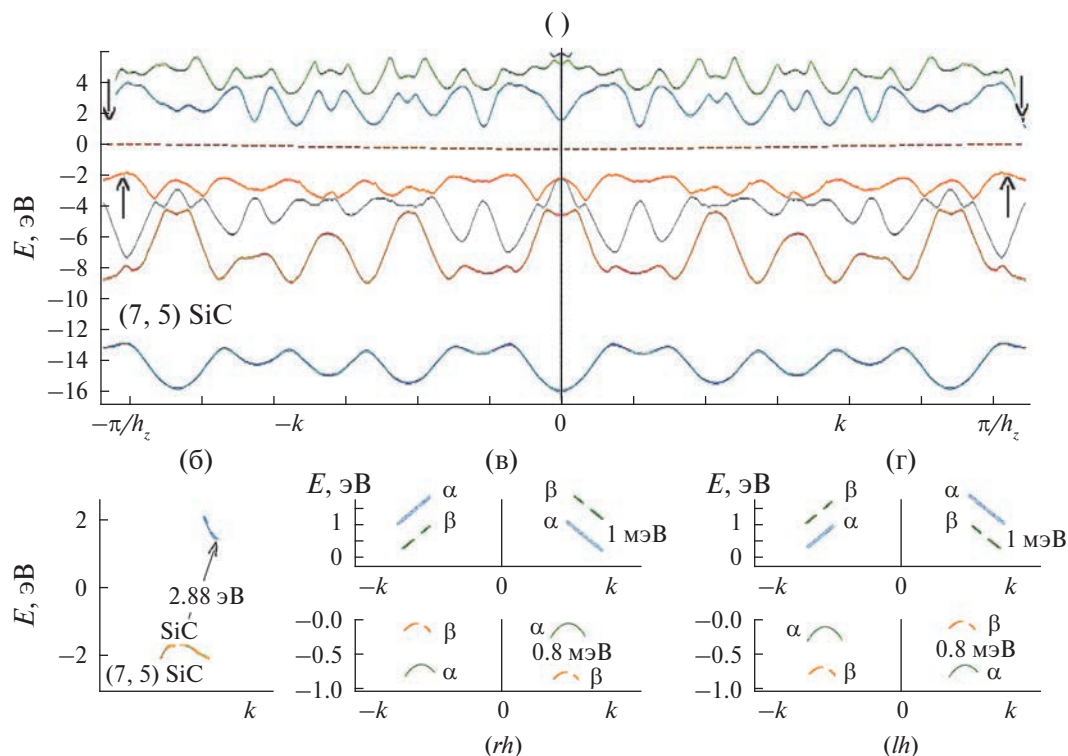


Рис. 2. Электронные и спиновые уровни хиральной нанотрубки (7, 5): общий вид зонной структуры без учета эффектов спин-орбитального расщепления (а), увеличенное изображение электронных уровней в области краев валентной зоны и зоны проводимости (б), спин-орбитальное расщепление краев этих зон в правовинтовой (rh) (в) и левовинтовой (lh) нанотрубках (г). Значение $\pi/h = 6.39$ ат. ед.⁻¹

персионными кривыми гибридных состояний $3p(\text{Si})$ и $2p(\text{C})$.

Для правовинтовой трубки (7, 5) с учетом влияния спин-орбитального расщепления электронные уровни в области краев валентной зоны и зоны проводимости изображены на рис. 2в в увеличенном масштабе. Видно, что исчезает симметрия уровней относительно обращения волнового вектора: по теореме Крамерса для хиральных систем, при изменении знака k энергия не меняется, но спин меняется на противоположный:

$$E_{\beta}(-k) = E_{\alpha}(k), E_{\alpha}(-k) = E_{\beta}(k). \quad (4)$$

Так, для правовинтовой нанотрубки при $k > 0$ минимальная энергия возбуждения с переходом из валентной зоны в зону проводимости соответствует $\alpha \rightarrow \alpha$, а при $k < 0$ — переходу $\beta \rightarrow \beta$. Энергии спин-орбитального расщепления краев валентной зоны и зоны проводимости равны 0.8 и 1.0 мэВ и для $k > 0$, и для $k < 0$.

Для правовинтовой нанотрубки (7, 5) при $k > 0$ края валентной зоны и зоны проводимости

образованы α -электронами, поэтому концентрация подвижных электронов с α -спинами (c_{α}) должна быть больше, чем концентрация подвижных электронов с β -спинами (c_{β}). Под действием приложенного напряжения U с полярностью, выбранной таким образом, чтобы обеспечить транспорт электронов в направлении $z > 0$, спиновые токи I_{α} и I_{β} для электронов со спинами α и β будут пропорциональны произведению концентрации подвижных электронов и вероятности т-туннелирования электронов сквозь образованные трубкой хиральные потенциальные барьеры. Известно, что $\tau_{\uparrow\uparrow}$ для параллельной ориентации векторов хиральности и спина больше, чем $\tau_{\uparrow\downarrow}$ для случая антипараллельной ориентации этих векторов [57–60]. Для направления $z > 0$ правовинтовой трубки (7, 5) оба фактора (большая концентрация подвижных α -электронов и параллельная ориентация векторов хиральности и α -спина) обеспечивают выполнение условия $I_{\alpha} > I_{\beta}$, т.е. преимущественный перенос электронов с α -спинами по сравнению с β -спинами. При $k < 0$ граничные состояния образованы β -электронами. Здесь $c_{\beta} > c_{\alpha}$, векторы хиральности трубки и β -спина

электронов ориентированы в направлении $z < 0$, т.е. по-прежнему параллельны, поэтому при изменении знака напряжения U на $-U$ против оси хиральности в направлении $z < 0$ будет доминировать транспорт электронов со спином β по сравнению с α : $I_\beta > I_\alpha$. Таким образом, нанотрубка (7, 5) пригодна для избирательного спинового транспорта электронов. С ее помощью под действием переменного электрического напряжения можно реализовать транспорт α -электронов в положительном направлении оси z и β -электронов в противоположном направлении.

Представленные на рис. 2в диаграммы для правовинтовой трубки (7, 5) легко трансформируются в зонную структуру этой же трубки, но с левой спиральностью (рис. 2 г). Для этого достаточно изменить направления спинов α и β на дисперсионных кривых:

$$E_\alpha(k)|_{lh} = E_\beta(k)|_{rh}, E_\beta(k)|_{lh} = E_\alpha(k)|_{rh}. \quad (5)$$

В частности, у левовинтовой трубки (7, 5) при $k > 0$ граничные уровни валентной зоны и зоны проводимости соответствуют состояниям с β -, а не α -спинами, что обеспечит более высокую концентрацию подвижных β -электронов ($c_\beta > c_\alpha$) для транспорта в положительном направлении оси z . Векторы хиральности и спина, ориентированные в направлении $z < 0$, и в этом случае параллельны, что обеспечивает преимущественный транспорт β -электронов в направлении $z > 0$ и α -электронов в направлении $z < 0$. Таким образом, выбором нанотрубки (7, 5) требуемой хиральности можно обеспечить преимущественный транспорт электронов с разными спинами в противоположных направлениях за счет эффектов индуцированной хиральностью спиновой селективности [57–60].

Результаты расчетов электронных и спиновых состояний для остальных нанотрубок SiC (7, n_2) приведены на рис. 3. Здесь мы ограничились изображением наиболее актуальной области края запрещенной зоны, положительными значениями вектора k и правовинтовыми нанотрубками, поскольку результаты для $k < 0$ и левовинтовых трубок легко получаются из этих данных с помощью соотношений (4) и (5).

В хиральной нанотрубке (7, 6) ширина запрещенной зоны $E_g = 2.67$ эВ. Здесь максимум валентной зоны соответствует двум уровням с одинаковой энергией, расположенным вблизи

значений волнового вектора $k = 0.7$ и 1.4 ат. ед. $^{-1}$, а минимум зоны проводимости – между ними при $k = 1$ ат. ед. $^{-1}$. Энергия спин-орбитального расщепления составляет 0.4 мэВ для потолка валентной зоны и 0.7 мэВ для минимума зоны проводимости. При положительных значениях вектора k края валентной зоны и зоны проводимости образованы электронами со спинами β , поэтому концентрация подвижных электронов с β -спинами (c_β) будет больше концентрации подвижных электронов с α -спинами (c_α). При движении электронов в направлении $z > 0$ спиновые токи I_α и I_β зависят еще от вероятностей туннелирования электронов сквозь хиральные потенциальные барьеры ($\tau_{\uparrow\uparrow} > \tau_{\uparrow\downarrow}$). Для $k > 0$ спины мобильных β -электронов ориентированы в направлении $z < 0$, т.е. против вектора хиральности правовинтовой нанотрубки (7, 6) (реализуется случай $\tau_{\uparrow\downarrow}$), что должно препятствовать образованию больших потоков β -электронов в направлении $z > 0$. Поток α -электронов ограничен меньшей концентрацией подвижных носителей заряда. При $k < 0$ граничные состояния нанотрубки (7, 6) формируются электронами со спинами α , поскольку спин электрона меняется на противоположный при изменении знака k (4). Теперь концентрация c_α мобильных α -электронов больше, чем c_β . Транспорт α -электронов при $k < 0$ направлен против оси хиральности, а спин α -электронов по-прежнему ориентирован вдоль оси z . Снова векторы хиральности и спина основных носителей спина антипараллельны. Все это предсказывает ослабление спинового транспорта и спиновой селективности в трубке (7, 6) по сравнению с нанотрубкой (7, 5).

В остальных четырех хиральных нанотрубках (7, n_2) с $4 \geq n_2 \geq 1$ ширина запрещенной зоны E_g составляет ~ 3 эВ практически независимо от их радиусов. В трубке (7, 4) минимальная щель соответствует двум переходам $\beta \rightarrow \beta$ между граничными состояниями с β -спинами подобно случаю нанотрубки (7, 6). Верх валентной зоны расположен при $k = 4$ ат. ед. $^{-1}$, а низ зоны проводимости соответствует двум вырожденным состояниям, одно из которых расположено вблизи этой k -точки, а другое – на границе зоны Бриллюэна при $k \sim 6$ ат. ед. $^{-1}$. Как и в трубке (7, 6), такое расположение спиновых состояний не должно благоприятствовать сильному туннельному транспорту β -электронов в направлении $z > 0$ и α -электронов в противоположном направлении.

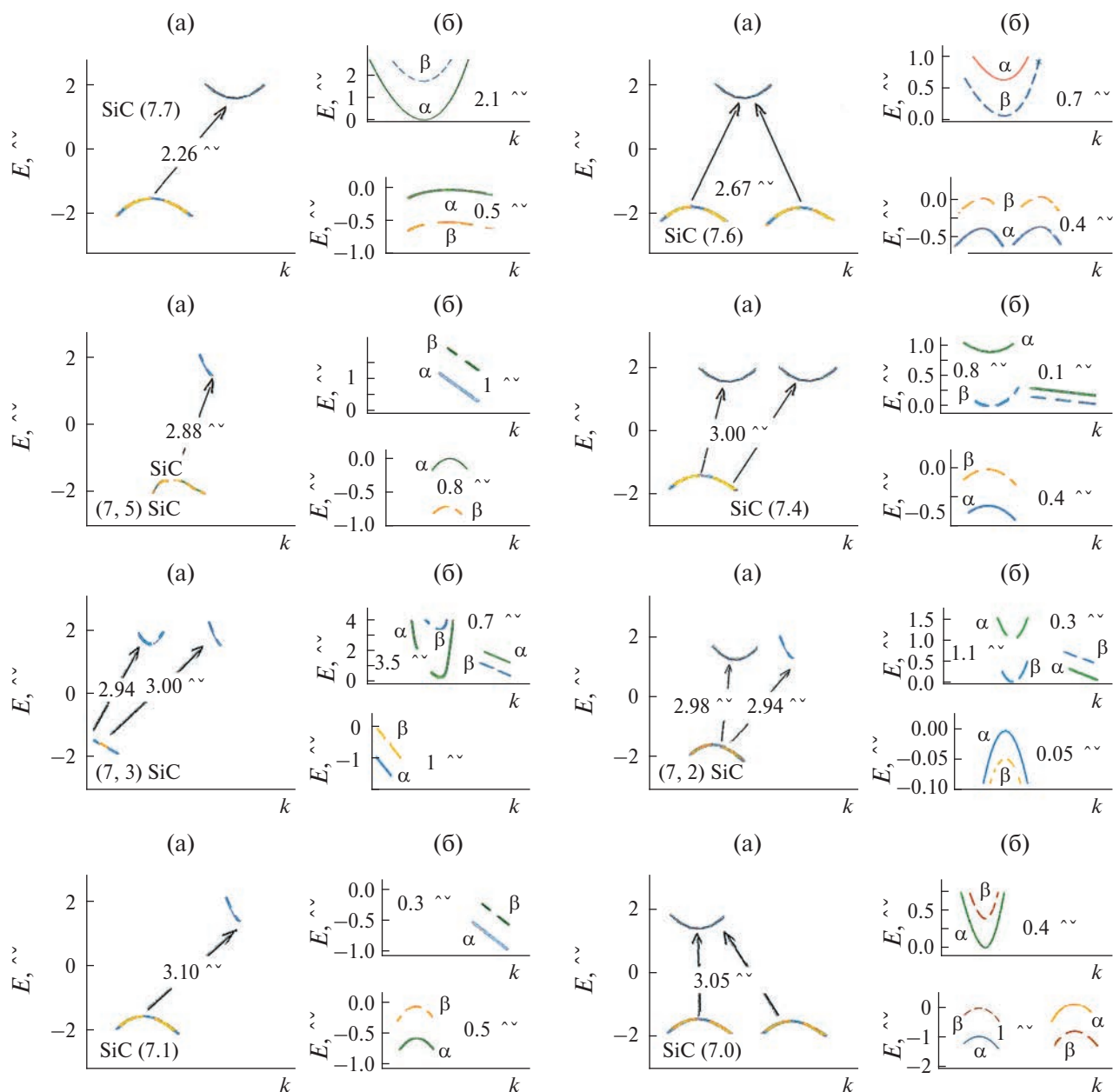


Рис. 3. Электронные и спиновые уровни нанотрубок $(7, n_2)$. Энергия щелей между валентной зоной и зоной проводимости (а), спин-орбитальное расщепление краев зон в правовинтовых нанотрубках (б)

В нанотрубке $(7, 3)$ оптическая щель соответствует переходу $\beta \rightarrow \alpha$ с переворотом спина из центра зоны Бриллюэна $k = 0$ в точку $k \sim 4$ ат. ед.⁻¹ зоны проводимости. Спин-орбитальное расщепление края валентной зоны равно 1 мэВ, а зоны проводимости — 3.5 мэВ, что является самым большим среди исследованных соединений. Состояние спина граничных уровней благоприятствует транспорту α -электронов зоны проводимости в направлении оси трубки $z > 0$ и β -электронов валентной зоны в противоположном направлении.

В нанотрубке $(7, 2)$ спин-орбитальное расщепление потолка валентной зоны, равное 0.05 мэВ, является самым слабым в ряду этих соединений. Расщепление дна зоны проводимости составляет 0.3 мэВ, т.е. в шесть раз больше, поэтому спиновая селективность электронного транспорта должна определяться состояниями зоны проводимости с преимущественным переносом α -электронов в направлении оси z и β -электронов в противоположном направлении.

Подобно нанотрубке $(7, 3)$ в трубке $(7, 1)$ минимальная щель соответствует переходу $\beta \rightarrow \alpha$ из

точки $k = 3$ ат. ед.⁻¹ валентной зоны в минимум зоны проводимости, расположенный на границе зоны Бриллюэна. Спин-орбитальные расщепления соответствующих занятых и незанятых состояний составляют 0.5 и 0.3 мэВ.

В нехиральных трубках (7, 7) и (7, 0) энергия оптических щелей равна 2.26 и 3.05 эВ соответственно. В трубке (7, 7) энергия спин-орбитальных расщеплений составляет для валентной зоны 0.5 мэВ, для зоны проводимости 2.1 мэВ, а в трубке (7, 0) она равна 1 и 0.4 мэВ, что практически не отличается от энергии аналогичных щелей в хиральных SiC-нанотрубках. Однако из-за симметрии этих трубок относительно обращения оси z на $-z$ они не пригодны для формирования спиновых токов с транспортом α - и β -электронов в противоположных направлениях ввиду одинаковой прозрачности этих нанотрубок для туннелирования электронов в обоих направлениях.

В заключение обсудим вопрос, реально ли в экспериментах зафиксировать обсуждаемые эффекты. Экспериментально установлено, что эффективность электронного транспорта сквозь хиральные материалы (молекулы), находящиеся в электронной конфигурации с замкнутой оболочкой, действительно зависит от спина электрона и направления его переноса (туннелирования) [44–46, 57–62]. Впервые спин-поляризованная проводимость наблюдалась для хиральных органических соединений, таких как двухцепочечная ДНК и олигопептиды [61, 62]. Установлено, что такие соединения обладают высокой спиновой селективностью даже при комнатной температуре в условиях, когда молекулы находятся в контакте с магнитным зондом атомно-силового микроскопа, когда они адсорбированы на ферромагнитных подложках или связаны с электродами из тяжелых металлов. Это представляется довольно удивительным, потому что углеродные соединения характеризуются широкими оптическими щелями и слабыми спин-орбитальными расщеплениями ~ 1 мэВ; энергии активации для переноса заряда и спина, обусловленные напряжением смещения, светом и теплом при комнатной температуре, могли бы и сгладить крошечные эффекты спин-орбитальной связи.

Теоретическая трактовка неожиданно сильной спиновой селективности предлагалась в нескольких работах, различающихся в деталях, но имеющих схожую физическую основу; каждая из

них основана на учете спин-орбитального взаимодействия и расчете спиновой зависимости коэффициента прохождения инжектированных электронов при туннелировании сквозь хиральный электростатический потенциальный барьер, образованный хиральным материальным каркасом [63–66]. Туннельные модели предсказывают преимущественное прохождение электронов, когда векторы хиральности материала и спиновой поляризации электронов параллельны, но количественное совпадение простейших туннельных моделей с экспериментом остается не вполне удовлетворительным. Хотя спиновая поляризация $>80\%$ фиксируется экспериментально, простые модели и расчеты дают поляризацию всего в несколько процентов. К счастью, учет иных сопутствующих факторов, таких как электронно-колебательные и корреляционные взаимодействия, отражение электронов на границе раздела хирального материала и металлических электродов, взаимодействие спина электронов хирального материала со спинами электронов внешних металлических электродов и поляронами, заметно повышает теоретические оценки эффектов индуцированной хиральностью спиновой поляризуемости [66–71]. Все это предполагает возможность использования кремний-углеродных нанотрубок в хиральной спинтронике, которые, подобно органическим соединениям, характеризуются большими оптическими щелями и слабым спин-орбитальным расщеплением уровней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все нанотрубки, независимо от хиральности, представляют собой широкозонные полупроводники, в отличие от чисто углеродных или кремниевых аналогов, имеющих полупроводниковые, полуметаллические или металлические свойства в зависимости от хиральности, что определяется полярностью связей Si–C и отталкиванием симметричных связывающих и антисимметричных разрыхляющих занятых и вакантных электронных состояний в частично ионных SiC-материалах. Оптические щели $E_g = 2.26\text{--}3.10$ эВ в этих нанотрубках на порядок больше, чем в кремний-германиевых аналогах с более ковалентными химическими связями и $E_g \sim 0.35$ эВ. Хиральность и спин-орбитальное взаимодействие качественно меняют электронные свойства SiC-нанотрубок и определяют новые возможности их практического использо-

вания. Левовинтовые и правовинтовые трубки могут быть использованы в спинтронике в качестве наноматериалов, пригодных для создания противоположно направленных спиновых токов. В частности, нанотрубка (7, 5) с шириной запрещенной зоны $E_g = 2.88$ эВ и спин-орбитальным расщеплением ~ 1.0 мэВ, соответствующим переходам без переворота электронного спина и с параллельными векторами спиральности и спина, представляется наиболее пригодной для формирования разнонаправленных спиновых токов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00037), <https://rscf.ru/project/24-23-00037/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casady J.B., Johnson R.W. // Solid-State Electron. 1996. V. 39. P. 409.
[https://doi.org/10.1016/0038-1101\(96\)00045-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(96)00045-7)
2. Katoh Y., Snead L.L., Henager C.H. Jr et al. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 455. P. 387.
<https://doi.org/10.1016/j.nucmat.2014.06.003>
3. Properties of Silicon Carbide. INSPEC Institution of Electrical Engineers / Ed. Harris G.L. London, 1995.
4. Xi G., Peng Y., Wang S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 20102.
<https://doi.org/10.1021/jp0462153>
5. Wu R., Wu L., Yang G. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 3697.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/12/023>
6. Wang C., Huang N., Zhuang H. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 299. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.070>
7. Sun L., Han C., Wu N. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 13697.
<https://doi.org/10.1039/c8ra02164c>
8. Hollabaugh C.M., Hull D.E., Newkirk L.R. et al. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 3190.
<https://doi.org/10.1007/BF00544142>
9. Zhu W.Z., Yan M. // Scripta Mater. 1998. V. 39. P. 1675.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00372-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00372-8)
10. Fan J., Li H., Wang J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 131906.
<https://doi.org/10.1063/1.4755778>
11. Beke D., Szekrenyes Z., Czigany Z. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 10982.
<https://doi.org/10.1039/c5nr01204j>
12. Lai H.L., Wong N.B., Zhou X.T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 294.
<https://doi.org/10.1063/1.125636>
13. Deng S.Z., Wu Z.S., Zhou J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 356. P. 511.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00403-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00403-7)
14. Li Z., Zhang J., Meng A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 22382.
<https://doi.org/10.1021/jp063565b>
15. Sun X.H., Li C.P., Wong W.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 14464.
<https://doi.org/10.1021/ja0273997>
16. Taguchi T., Igawa N., Yamamoto H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 88. P. 459.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00066.x>
17. Taguchi T., Igawa N., Yamamoto H. et al. // Physica E. 2005. V. 28. P. 431.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.05.048>
18. Taguchi T., Yamamoto S., Ohba H. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 551. P. 149421.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149421>
19. Huczko A., Bystrzejewski M., Lange H. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 16244.
<https://doi.org/10.1021/jp050837m>
20. Zhou W.M., Yang B., Yang Z.X. et al. // Appl. Sci. 2008. V. 252. P. 5143.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-74132-1_2
21. Wang X., Liew K.M. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 10388.
<https://doi.org/10.1021/jp2005937>
22. Han Z., Zhu H., Zou Y. et al. // Phys. 2022. V. 38. P. 105658.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105658>
23. Menon M., Richter E., Mavrandonakis A. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 115322.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.115322>
24. Vatankhah C., Badehian H.A. // Optik (Stuttg.). 2021. V. 237. P. 166740.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166740>
25. Huang S.P., Wu D.S., Hu J.M. et al. // Opt. Express. 2007. V. 15. P. 10947.
<https://doi.org/10.1364/OE.15.010947>
26. Petrushenko I.K., Ivanov N.A. // Mod. Phys. Lett. B. 2013. V. 27. P. 29.
<https://doi.org/10.1142/S0217984913502102>
27. Afshoon Z., Movlaroooy T. // Silicon. 2023. V. 15. P. 4149.
<https://doi.org/10.1007/s12633-023-02314-9>

28. Wu A., Song Q., Yang L. et al. // Comput. Theor. Chem. 2011. V. 977. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.09.013>
29. Zhao M.W., Xia Y.Y., Zhang R.Q. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 214707.
<https://doi.org/10.1063/1.1927520>
30. Li F., Xia Y.Y., Zhao M.W. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 104311.
<https://doi.org/10.1063/1.1891281>
31. He T., Zhao M.W., Xia Y.Y. et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 194710.
<https://doi.org/10.1063/1.2360269>
32. Song J., Liu H., Henry D.J. // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 125. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.08.029>
33. Alferi G., Kimoto T. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 285703.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/28/285703>
34. Alfieri G., Kimoto T. // J. Comput. Theor. Nanosci. 2012. V. 9. P. 1850.
<https://doi.org/10.1166/jctn.2012.2596>
35. Talla J.A. // Phys. Lett., Sect. A: Gen. Solid State Phys. 2019. V. 383. P. 2076.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.03.040>
36. Ding R., Yintang Y., Lianx L. // J. Semicond. 2009. V. 30. P. 114010.
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/30/11/114010>
37. Itas Y.S., Suleiman A.B., Ndikilar C.E. et al. // Phys. Scr. 2023. V. 98. P. 015824.
<https://doi.org/10.1088/1402-4896/aca5cf>
38. Ansari R., Rouhi S., Aryayi M. et al. // Scientia Iranica. 2012. V. 19. P. 1984.
<https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.10.004>
39. Setoodeh A.R., Jahanshahi M., Attariani H. // Comput. Mater. Sci. 2009. V. 47. P. 388.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.08.017>
40. Yang R., Hilder T.A., Chung S.H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 15. P. 17255.
<https://doi.org/10.1021/jp201882d>
41. Khademi M., Sahimi M. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 204509.
<https://doi.org/10.1063/1.3663620>
42. Hilder T.A., Yang R., Gordon D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 4465.
<https://doi.org/10.1021/jp2113335>
43. Yang S.H. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 120502.
<https://doi.org/10.1063/1.5144921>
44. Yang S.H., Naaman R., Stuart P.Y. et al. // Nature Rev. Phys. 2021. V. 3. P. 328.
<https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9>
46. Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6478.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00369A>
46. Naaman R., Waldeck D.H. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. P. 263.
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554>
47. Yang S.H. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 16. P. 120502.
<https://doi.org/10.1063/5.0039147>
48. Waldeck D.H., Naaman R., Paltiel Y. // APL Mater. 2021. V. 9. P. 040902.
<https://doi.org/10.1063/5.0049150>
49. Wang X., Changjiang Y., Felser C. // Adv. Mater. 2024. V. 36. P. 230874.
<https://doi.org/10.1002/adma.202308746>
50. D'yachkov P.N. // Quantum chemistry of nanotubes: electronic cylindrical waves. London: Taylor and Francis, 2019. 212 p.
51. D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 19541.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195411>
52. D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316.
<https://doi.org/10.1002/qua.25030>
53. D'yachkov P.N., D'yachkov E.P. // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 120. P. 173101.
<https://doi.org/10.1063/5.0086902>
54. D'yachkov E.P., D'yachkov P.N. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 26005.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07610>
55. D'yachkov P.N., Krasnov D.O. // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 720. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.006>
56. D'yachkov P.N. // J. Nanotechnol. Smart Mater. 2023. V. 9. P. 1208.
<https://doi.org/10.1109/5.771073>
57. Manchon A., Koo H.C., Nitta J. et al. // Nature Mater. 2015. V. 871. P. 4360.
<https://doi.org/10.1038/nmat4360>
58. Yeom J. // Acc. Mater. Res. 2021. V. 2. P. 471.
<https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00059>
59. Bercioux D., Lucignano P. // Rep. Prog. Phys. 2015. V. 78. P. 106001.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001>
60. Yan B. arXiv:2312.03902v1. 2023.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.2312.03902>
61. Ray K., Ananthavel S.P., Waldeck D.H. et al. // Science. 1999. V. 283. P. 814.
<https://doi.org/10.1126/science.283.5403.8>
62. Göhler B., Hamelbeck V., Markus T.Z. et al. // Science. 2011. V. 331. P. 894.
<https://doi.org/10.1126/science.1199339>
63. Yeganeh S., Ratner M.A., Medina E. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 014707.
<https://doi.org/10.1063/1.3167404>

64. *Eremko A.A., Loktev V.M.* // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 165409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.165409>
65. *Gutierrez R., Díaz E., Naaman R.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 081404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.081404>
66. *Gutierrez R., Díaz E., Gaul C. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 22276.
<https://doi.org/10.1021/jp401705x>
67. *Naaman R., Paltiel Y., Waldeck D.H.* // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 2659.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00485>
68. *Michaeli K., Naaman R.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 17043.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05020>
69. *Naaman R., Paltiel Y., Waldeck D.H.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 3660.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00474>
70. *Fransson J.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. P. 7126.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b02929>
71. *Fransson J.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022. V. 13. P. 808.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c03925>

SPIN PROPERTIES OF CHIRAL SiC NANOTUBES

P. N. Dyachkov^{a,*}, P. A. Kulyamin^a

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

^{*}*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru*

Using the relativistic linearized augmented cylindrical waves technique, the dependences of the band structure of single-walled SiC nanotubes on spin and chirality were calculated. It has been established that nanotubes are the wide-gap semiconductors with E_g equal to 2.26–3.15 eV, and the spin-orbit splittings of the valence and conduction band edges lie in the range of 0.05–3.5 meV. The energies of the spin-orbit gaps in righthanded and lefthanded enantiomers coincide, but their spin directions are opposite. Chiral nanotubes are determined that are most suitable for selective spin transport with potentially high fluxes of α - and β -electrons in opposite directions.

Keywords: single-walled SiC nanotubes, spin- and chirality-dependent properties, cylindrical waves, selective spin transport

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА ТУЛИЯ

© 2024 г. П. Г. Гагарин^a, А. В. Гуськов^a, В. Н. Гуськов^{a,*}, А. В. Хорошилов^a, К. С. Гавричев^a

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

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

Поступила в редакцию 17.05.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 31.05.2024 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучены температурные стадии процесса кристаллизации титаната тулия в структурном типе пироклора при нагревании гидроксидного прекурсора, полученного способом обратного осаждения. Измерена молярная теплоемкость $Tm_2Ti_2O_7$ в интервале температур 2–1870 К и на основе сглаженных значений теплоемкости выполнен расчет термодинамических функций при 0–1900 К и энергии Гиббса образования из оксидов и элементов. Выделен вклад в теплоемкость аномалии Шоттки при 20–320 К.

Ключевые слова: титанат тулия, синтез, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S0044457X24090135, **EDN:** JSOOVE

ВВЕДЕНИЕ

Титанат тулия $Tm_2Ti_2O_7$ кристаллизуется в структурном типе пироклора. В отличие от большинства цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов, титанат тулия плавится конгруэнтно при температуре $1820 \pm 30^\circ\text{C}$ и не имеет фазовых переходов во всей области существования, включая высокотемпературное разупорядочение с образованием твердого раствора структурного типа дефектного флюорита [1–4]. Авторы [5, 6] на основе измерений проводимости сообщили о возможном частичном разупорядочении структуры пироклора с уменьшением интенсивности характеристических дифракционных отражений при температурах $>1670^\circ\text{C}$. Синтез спеканием оксидов тулия и титана и изучение структуры титаната тулия впервые выполнены в работе [7], а последующие рентгеноструктурные исследования монокристаллических образцов [8, 9] подтвердили его принадлежность к структурному типу пироклора ($Fd3m$). Другим способом синтеза титанатов редкоземельных элементов является совместное осаждение гидроксидов с последующим термическим удалением воды и гидроксильных групп и отжиг при температурах 1200–1500 $^\circ\text{C}$. При этом установлено, что интенсивность и четкость дифракционных отражений не зави-

сят от времени отжига, а повышаются с ростом температуры [10]. Для синтеза титанатов также применяется термическое разложение азотно-кислых солей [11] и ударно-волновой синтез [12]. Титанаты редкоземельных элементов $RE_2Ti_2O_7$ структурного типа пироклора, в том числе $Tm_2Ti_2O_7$, привлекают внимание исследователей благодаря сочетанию электрических, магнитных и термических свойств наряду с высокими температурами плавления, отсутствием структурных превращений и химической устойчивостью [13]. Они представляют практический интерес благодаря ионной проводимости [14], прозрачности в видимом диапазоне [15], низкой теплопроводности [16] и т.д. В последнее время титанаты RE рассматриваются в качестве потенциальных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, в частности плутония [17]. Титанаты лантаноидов представляют удобные объекты для магнитных исследований, являясь антиферромагнитными материалами с высокой степенью фрустрации [18, 19]. Вместе с тем при изучении магнитных свойств титаната тулия сделан вывод о том, что взаимодействие ионов тулия с кристаллическим полем доминирует над обменными взаимодействиями, снижая вырождение основного фрустрированного состояния [20]. Измерение теплоемкости титаната тулия в области самых низких температур

(<10 K) показало ее плавное стремление к нулевому значению при уменьшении температуры и отсутствии скачка теплоемкости [21], который наблюдается для большинства других титанатов лантаноидов в результате антиферромагнитного упорядочения [19]. Выполненные методом адиабатической калориметрии измерения молярной теплоемкости $Tm_2Ti_2O_7$ позволили авторам [21] рассчитать стандартные термодинамические функции титаната тулия в интервале температур 5–320 K и оценить вклад аномалии Шоттки в теплоемкость при этих температурах. Энтальпия образования $Tm_2Ti_2O_7$ при 298 K рассчитана в [22] на основе анализа энтальпий образования цирконатов и гафнатов [23, 24] и уточнена в работе [25] на основании экспериментальных данных по энтальпии растворения титаната тулия в расплаве молибдата натрия при 976 K. Определение термодинамических функций веществ в области низких (<320 K) температур является необходимым, но недостаточным условием для понимания природы термической и химической стойкости, термодинамического моделирования фазовых равновесий и разработки технологии получения высокотемпературных материалов.

Цель настоящей работы – изучение процессов, происходящих при синтезе методом обратного осаждения, измерение теплоемкости титаната тулия $Tm_2Ti_2O_7$ методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 2–1870 K и расчет термодинамических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза титаната тулия $Tm_2Ti_2O_7$ использовали $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ (99.99 мас. %, Sigma-Aldrich), Tm_2O_3 (99.998 мас. %, LANHIT), соляную кислоту (35–38 мас. % HCl, ос. ч.) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH) производства ООО “Химмед”. Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии (ДСК/ТГ) на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH), рентгенофазовый анализ – на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 80° . Морфологию образцов исследовали с помощью электронного микроскопа TescanAmber с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультравысоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кВ. Ускоряющее напряжение составляло от 2 до 10 кВ. Измерения теплоемкости титаната тулия в области 2–42 K проводили методом релаксационной калориметрии на установке PPMS-9 (QuantumDesign Inc. [26]) при охлаждении образца. Точность измерения теплоемкости методом релаксационной калориметрии, по данным изготовителя, составляла $\pm 5\%$. Образцы для измерений теплоемкости этим методом готовили в виде таблеток (диаметр 3 мм, толщина ~ 1 мм) прессованием из порошкообразного титаната тулия с последующим отжигом при 1673 K в течение 4 ч. Теплоемкость $Tm_2Ti_2O_7$ измеряли методом адиабатической калориметрии в интервале температур 6–341 K с использованием автоматической установки БКТ-3 с блоком Аксамит-9 (ИП Малышев). Измерения температуры образца проводили с помощью Fe–Rh-термометра сопротивления (шкала ITS-90). Проверка качества получаемых значений, выполненная по результатам измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2, показала, что отклонение от литературных данных [27] в области 10–50 K не превышает 2% и уменьшается при более высоких температурах (50–340 K) до 0.25%. В области температур 329–1869 K измерения теплоемкости проводили в дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 Pegasus (NETZSCH-Gerätebau GmbH). Для определения теплоемкости использовали метод отношений с изотермическими сегментами (DIN ISO 11357-4) в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 град/мин. Калибровка прибора была выполнена по металлическим стандартам. Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры, удельной теплоты и удельной теплоемкости составляют до 3 K, до 3% и от 1 до 3.5% соответственно. Для проверки качества работы установки была измерена теплоемкость корунда. При расчете молярной теплоемкости использовали значение молярной массы $M_m(Tm_2Ti_2O_7) = 545.595 \text{ г/моль}$, вычисленное по данным [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез проводили методом обратного осаждения. Для этого сульфат титанила растворяли в воде, а оксид тулия – в соляной кислоте. Молярную концентрацию металлов в растворах в пересчете на оксиды определяли весовым

методом, осаждая гидроксиды титана и тулия водным раствором аммиака с последующим высушиванием и прокаливанием до температуры 1000°C. Для получения стехиометрического соотношения металлов в рабочем растворе смешивание рассчитанных количеств исходных растворов проводили весовым методом. (Применение моляльных концентраций, во-первых, обусловлено возможностью использовать более концентрированные растворы за счет того, что точность взвешивания значительно превышает точность определения объема, во-вторых, моляльные концентрации не зависят от температуры.) Приготовленный раствор по каплям при интенсивном перемешивании приливали к концентрированному раствору аммиака, взятому в избытке. Осадок отмывали, центрифугировали и высушивали при 90°C в течение 72 ч. Затем проводили ступенчатый отжиг с выдержкой образца на финальной стадии при температуре 1500°C в течение 4 ч для формирования структуры пирохлора. Температуры ступеней отжига определяли по результатам ДСК/ТГ, полученным на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (рис. 1).

В отличие от приведенных в работе [6] результатов ДСК/ТГ гидроксидного прекурсора, когда при нагревании до 1200°C наблюдали потерю массы, соответствующую ~13 моль воды в расчете на 1 моль титаната тулия, и два экзотермических эффекта при 720 и 800°C, в настоящей работе получена несколько иная картина. Остаток массы при нагревании до 1400°C составил ~85%,

что соответствует удалению ~5.5 молей H_2O . На ДСК-кривой высушенного образца наблюдаются два термических эффекта. Эндотермический эффект в интервале температур 100–400°C соответствует удалению внешней воды; продолжение нагрева до ~800°C сопровождается потерей большей части гидроксильных групп со следами взаимодействия компонентов при 600–800°C; при достижении 800°C происходит экзотермический процесс образования наноразмерного титаната тулия, при этом наблюдается дополнительная потеря массы, соответствующая ~1 моль H_2O . Проведенные дифракционные исследования (рис. 2) показали, что подвергнутые отжигу при 500°C образцы являются аморфными. Отжиг при 1000°C приводит к образованию наноразмерного титаната тулия ($r \leq 40$ нм по Дебаю–Шереру) структурного типа пирохлора, в отличие от цирконатов и гафнатов лантаноидов, у которых первоначально образуется метастабильная наноразмерная фаза, а превращение в стабильную фазу пирохлора происходит только при температурах 1550–1600°C [29, 30]. Последующий отжиг $Tm_2Ti_2O_7$ при 1200°C (4 ч) приводит к увеличению размера частиц, который, однако, остается близким к наноразмеру ($r \leq 96$ нм), но финальная обработка при 1500°C в течение 4 ч приводит к существенному улучшению дифракционной картины.

Дифракционные отражения с повышением температуры отжига становятся более четкими, а относительная интенсивность рефлексов,

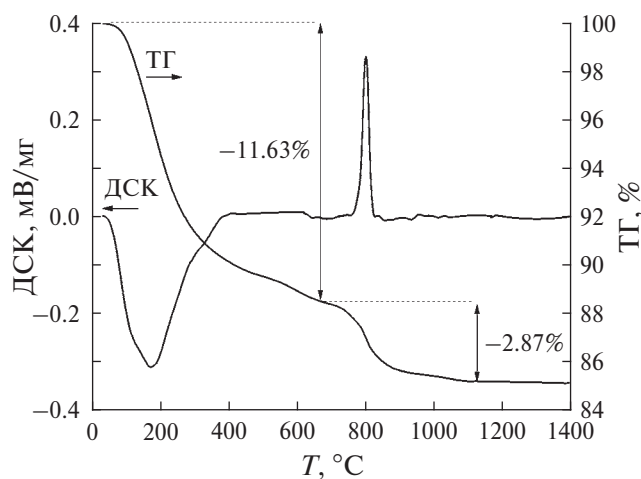


Рис. 1. ДСК/ТГ высушенного образца прекурсора $Tm_2Ti_2O_7$

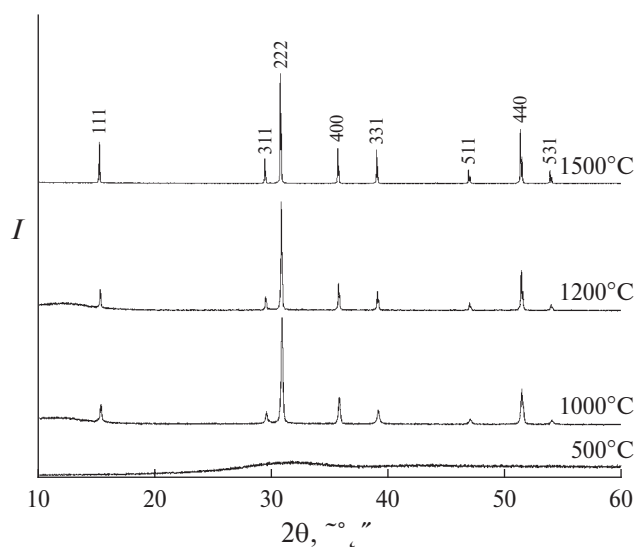


Рис. 2. Рентгеновская дифракция образцов прекурсора $Tm_2Ti_2O_7$, отожженных при 500, 1000, 1200 и 1500°C

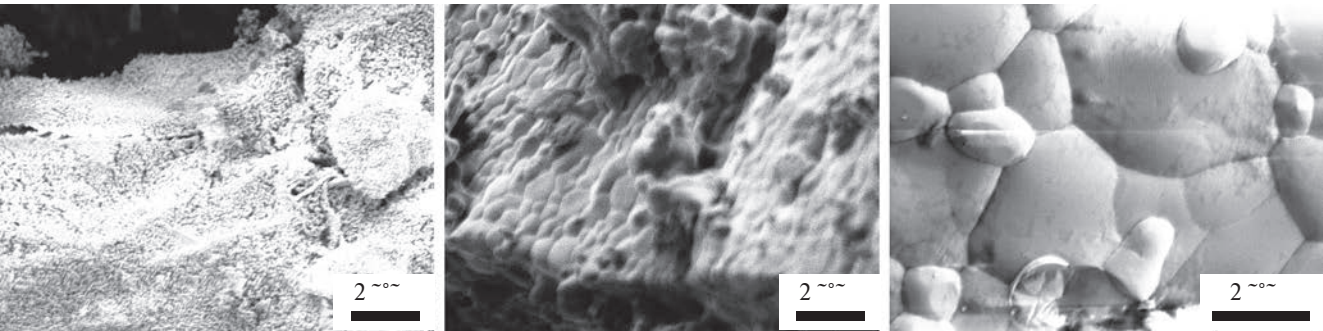


Рис. 3. Морфология образцов титаната тулия: слева направо температура отжига 1000, 1200 и 1500°С

Таблица 1. Способ синтеза, температура окончательного отжига и структурный тип титаната тулия

Параметр a , Å	Способ синтеза	Температура отжига, °С	Структурный тип	Литература
10.052(1)	Соосаждение	1500	Пирохлор	Настоящая работа
10.044	Соосаждение	1400	Пирохлор	[6]
10.038	Соосаждение	1710	Пирохлор	[6]
10.050	Спекание	1200–1350	Пирохлор	[7]
10.0638950	Рост из расплава	1235	Пирохлор	[9]
10.054	—	—	Пирохлор	[13]
10.0561(5)	Соосаждение	1200	Пирохлор	[21]
10.0694(6)	Рост из расплава	1235	Пирохлор	[25]
10.0537(2)	Рост из расплава	1400–1450	Пирохлор	[25]

характерных для структуры пирохлора, увеличивается более чем в два раза при переходе от температуры отжига 1200 к 1500°С, что свидетельствует об улучшении закристаллизованности и увеличении размеров кристаллитов. Морфологические исследования (рис. 3) подтвердили изменение структуры от наноразмерной до кристаллической с увеличением температуры отжига.

Дифракционные исследования показали, что полученный образец титаната тулия является однофазным и относится к структурному типу пирохлора ($Fd3m$) с параметром кубической ячейки $a = 10.052(1)$ Å, что соответствует литературным данным (табл. 1). Согласно результатам электронной микроскопии, полученный при 1500°С образец состоит из кристаллитов размером >100 нм и не является наноразмерным, что подтверждается анализом дифракционных отражений с помощью соотношения Дебая–Шерера. Отсутствие посторонних примесей и элементный состав образца подтверждены методом EDX-спектроскопии. Для оценки равномерности распределения элементов было выполнено картирование по тулию, титану и кислороду.

Термодинамические функции. Теплоемкость титаната тулия $Tm_2Ti_2O_7$ измерена методами релаксационной (в области 2.03–42.40 К), адиабатической (в интервале 5.9–341.4 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии при 329–1869 К. Полученные данные приведены в табл. 2 и на рис. 4, из которых видно, что температурная зависимость теплоемкости носит монотонный характер, признаки структурных превращений во всей области измерений отсутствуют, а результаты, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой.

Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости выполнено в области температур 0–18 К полиномом вида $C_p = \sum_i A_i \times T^i$, а в интервале 14–1900 К программным комплексом CrFit [31, 32].

Параметры сглаживающих функций представлены в табл. 3. Сглаженные значения теплоемкости, а также энтропии и приращения энтальпии, рассчитанные по нашим данным, приведены в табл. 4.

Сглаженные значения теплоемкости, а также рассчитанные величины энтропии и прираще-

Таблица 2. Экспериментальная теплоемкость титаната тулия $Tm_2Ti_2O_7$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)
Релаксационная калориметрия					
2.027	0.04362	5.910	0.1000	17.41	7.143
2.215	0.04395	6.476	0.1222	19.04	9.699
2.419	0.04478	7.127	0.1654	20.71	12.93
2.643	0.04499	7.795	0.2330	22.67	16.40
2.887	0.04623	8.526	0.3394	24.79	19.68
3.157	0.04762	9.320	0.5105	27.19	23.03
3.452	0.04979	10.19	0.7879	29.73	27.18
3.775	0.05312	11.13	1.187	32.53	31.40
4.130	0.05602	12.22	1.801	35.55	35.74
4.517	0.06364	13.32	2.658	38.96	39.66
4.944	0.07085	14.56	3.791	42.40	45.44
5.399	0.08193	15.94	5.267		
Адиабатическая калориметрия					
5.929	0.5277	92.542	96.174	189.07	176.75
9.064	0.8974	94.500	98.193	191.03	177.94
10.130	1.2837	96.461	100.11	192.99	179.24
13.874	3.6022	98.424	102.09	194.95	180.48
15.171	4.9365	100.38	104.19	196.91	181.41
16.795	6.8826	102.35	106.29	198.86	182.64
18.382	9.1485	104.31	108.07	200.82	183.54
20.013	11.733	106.28	109.80	203.75	185.57
23.276	16.281	108.25	111.86	207.69	187.55
24.875	19.515	110.21	113.88	211.62	189.73
25.486	19.714	112.18	115.90	215.54	191.60
26.621	22.827	114.15	117.60	219.45	193.68
27.532	24.376	116.12	119.52	223.37	195.76
28.373	25.693	118.09	121.38	227.28	197.61
30.151	27.965	120.06	123.28	231.18	199.33
31.951	29.811	122.04	125.01	235.08	201.13
33.402	33.078	124.01	127.01	238.98	202.65
35.085	35.255	125.98	128.86	242.87	204.21
36.910	37.388	127.96	130.59	246.75	205.62
38.739	39.642	129.93	132.35	250.62	207.19
40.586	42.169	131.90	133.85	254.48	208.66
42.441	44.357	133.88	135.67	258.34	210.06
44.302	46.424	135.85	137.56	262.18	211.42
46.169	48.454	137.83	139.22	266.01	212.79
48.047	50.496	139.80	140.85	269.83	214.01
49.930	52.546	141.78	142.45	273.64	215.27
51.863	54.558	143.76	143.97	277.43	216.37
53.752	56.564	145.73	145.78	281.21	217.61
55.649	58.528	147.70	147.38	284.97	218.79
57.555	60.490	149.68	148.90	288.71	219.99
59.468	62.274	151.65	150.50	292.43	220.99
61.382	63.990	153.63	152.02	296.13	222.03
63.303	65.884	155.60	153.40	299.80	222.81
65.228	67.586	157.57	155.01	303.29	223.81
67.156	69.489	159.55	156.69	306.90	224.58
69.085	71.434	161.52	158.14	310.48	225.53
71.018	73.513	163.49	159.54	314.03	226.23
72.957	75.601	165.47	161.06	317.55	227.13
74.897	77.810	167.44	162.35	321.05	227.88
76.835	80.083	169.41	163.78	324.52	228.66
77.432	83.396	171.38	165.14	327.96	229.51
78.659	82.475	173.35	166.70	331.37	230.25

Таблица 2. Продолжение

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль } K)$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль } K)$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль } K)$
78.777	82.401	175.32	167.91	334.75	231.05
80.828	84.716	177.29	169.02	338.11	231.71
82.776	86.444	179.25	170.45	341.43	232.46
84.727	88.152	181.21	171.79	344.72	232.99
86.675	90.165	183.18	173.09	347.97	233.57
88.629	92.151	185.15	174.37		
Дифференциальная сканирующая калориметрия					
329.0	229.6	849.0	270.3	1369.0	281.7
339.0	232.1	859.0	270.5	1379.0	281.8
349.0	234.3	869.0	270.8	1389.0	281.8
359.0	236.4	879.0	271.2	1399.0	281.9
369.0	238.3	889.0	271.5	1409.0	282.1
379.0	240.1	899.0	271.5	1419.0	282.4
389.0	241.7	909.0	271.5	1429.0	282.7
399.0	243.2	919.0	271.6	1439.0	282.9
409.0	244.5	929.0	271.9	1449.0	283.2
419.0	245.8	939.0	272.3	1459.0	283.5
429.0	247.0	949.0	272.7	1469.0	283.7
439.0	248.1	959.0	273.2	1479.0	283.9
449.0	249.2	969.0	273.6	1489.0	283.9
459.0	250.2	979.0	270.0	1499.0	283.9
469.0	251.1	989.0	274.2	1509.0	283.9
479.0	252.0	999.0	274.3	1519.0	283.9
489.0	252.9	1009.0	274.5	1529.0	284.0
499.0	253.8	1019.0	274.8	1539.0	284.3
509.0	254.7	1029.0	274.8	1549.0	284.6
519.0	255.6	1039.0	275.0	1559.0	284.8
529.0	256.4	1049.0	275.2	1569.0	285.1
539.0	257.1	1059.0	275.3	1579.0	285.3
549.0	257.9	1069.0	275.6	1589.0	285.2
559.0	258.6	1079.0	275.9	1599.0	285.2
569.0	259.2	1089.0	276.1	1609.0	285.4
579.0	259.8	1099.0	276.4	1619.0	286.0
589.0	260.4	1109.0	276.7	1629.0	286.4
599.0	261.0	1119.0	276.9	1639.0	286.7
609.0	261.6	1129.0	277.1	1649.0	286.7
619.0	262.1	1139.0	277.4	1659.0	286.7
629.0	262.6	1149.0	277.5	1669.0	286.7
639.0	262.9	1159.0	277.5	1679.0	286.7
649.0	263.1	1169.0	277.4	1689.0	287.1
659.0	263.3	1179.0	277.5	1699.0	287.3
669.0	263.5	1189.0	277.6	1709.0	287.4
679.0	263.9	1199.0	277.9	1719.0	287.6
689.0	264.4	1209.0	278.4	1729.0	287.7
699.0	265.0	1219.0	278.9	1739.0	287.9
709.0	265.4	1229.0	279.3	1749.0	288.0
719.0	265.8	1239.0	279.4	1759.0	288.2
729.0	266.2	1249.0	279.5	1769.0	288.4
739.0	266.6	1259.0	279.6	1779.0	288.5
749.0	267.0	1269.0	279.8	1789.0	288.9
759.0	267.4	1279.0	280.0	1799.0	289.0
769.0	267.9	1289.0	280.2	1809.0	289.2
779.0	268.3	1299.0	280.5	1819.0	289.4
789.0	268.6	1309.0	280.6	1829.0	289.5
799.0	269.0	1319.0	280.7	1839.0	289.6
809.0	269.5	1329.0	280.6	1849.0	289.7
819.0	270.0	1339.0	280.8	1859.0	289.8
829.0	270.1	1349.0	281.2	1869.0	289.8
839.0	270.2	1359.0	281.5		

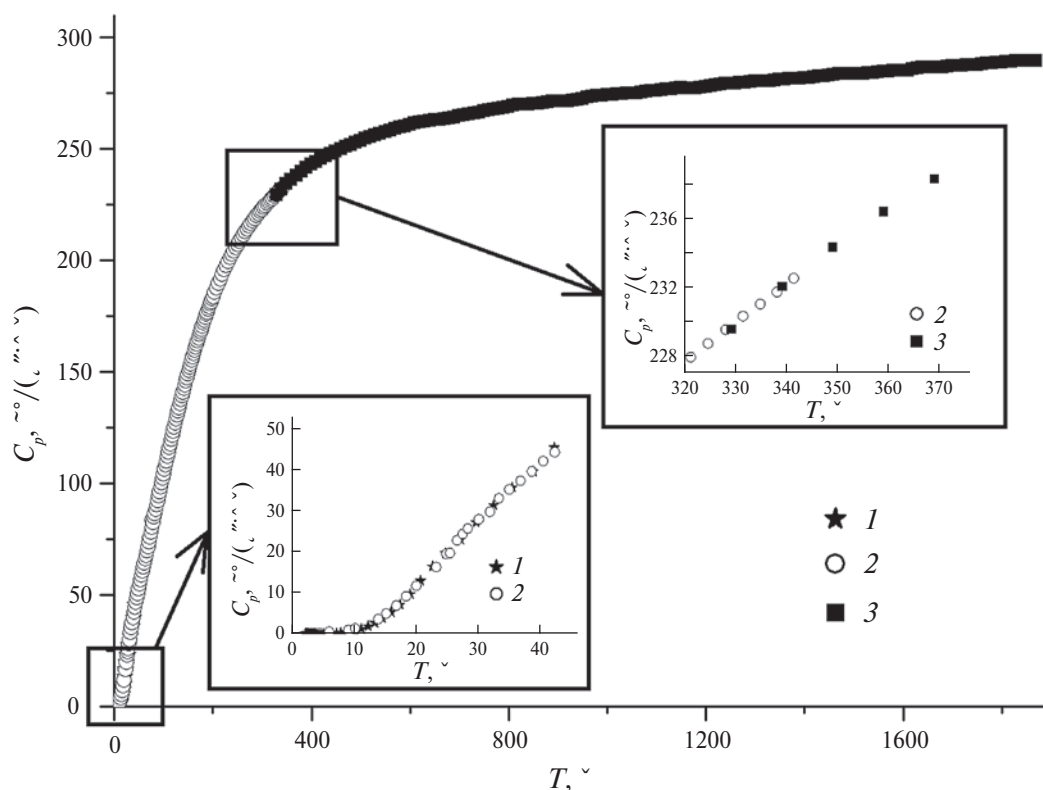


Рис. 4. Теплоемкость титаната тулия по данным: 1 – релаксационной (2–42.4 К), 2 – адиабатической (5.9–341.4 К) и 3 – дифференциальной сканирующей (329–1869 К) калориметрии. На врезках показаны области самых низких температур и стыковки результатов измерений методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрий

Таблица 3. Параметры сглаживающих функций

$C_p = \sum_1^6 A_i \times T^i, T = 0-18 \text{ K}$					
i	A_i				
1	0.01901				
2	0.003366				
3	−0.001478				
4	0.00003887				
5	0.00002166				
6	−0.0000008760				
14–1900 K					
CpFit: $C_p(T) = 3R \sum \alpha_i [(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2]$					
(R – универсальная газовая постоянная, α_i и θ_i – варьируемые параметры)					
i	α_i	$\Delta(\alpha_i)^a$	$s(\alpha_i)^b$	$\theta_i, \text{ K}$	$\Delta(\theta_i)^a, \text{ K}$
0.3627	0.03218	0.01639	2171	277.5	141.3
0.5149	0.3247	0.1653	67.26	10.40	5.295
4.142	0.2073	0.1056	705.1	16.97	8.640
2.352	0.2706	0.1378	116.0	6.814	3.470
1.313	0.07054	0.03592	6915.38	367.2	187.0
3.883	0.1892	0.09636	370.3	11.21	5.708

^a $\Delta(j_i)$ – 95%-ный доверительный интервал для α_i

^b $s(j_i)$ – стандартное отклонение для параметров j_i

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкости, энтропии и приращения энтальпии титаната тулия $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области 0–1900 К, $P = 101.3$ кПа

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$S,$ Дж/(моль К)	$H(T) - H(0 \text{ К}),$ Дж/(моль К)
0	0	0	0
1	0.020959	0.02022	0.01027
2	0.040920	0.04110	0.04155
3	0.055193	0.06061	0.09016
4	0.063849	0.07777	0.1500
5	0.072746	0.09288	0.2179
6	0.093921	0.1077	0.2995
7	0.14535	0.1255	0.4157
8	0.25007	0.1510	0.6079
9	0.43471	0.1902	0.9425
10	0.72729	0.2501	1.513
12	1.7385	0.4626	3.875
14	3.4161	0.8478	8.916
16	5.6816	1.447	17.93
18	8.3743	2.268	31.93
20	11.415	3.305	51.67
25	19.713	6.735	129.3
30	27.810	11.06	248.4
35	35.044	15.90	405.9
40	41.404	21.00	597.4
45	47.132	26.21	818.9
50	52.489	31.46	1068
60	62.794	41.94	1645
70	73.054	52.39	2324
80	83.367	62.82	3106
90	93.638	73.23	3991
100	103.75	83.62	4978
110	113.62	93.98	6065
120	123.16	104.3	7250
130	132.31	114.5	8527
140	141.02	124.6	9894
150	149.27	134.6	11350
160	157.03	144.5	12880
170	164.30	154.3	14490
180	171.08	163.8	16160
190	177.40	173.3	17910
200	183.27	182.5	19710

Таблица 4. Окончание

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$S,$ Дж/(моль К)	$H(T) - H(0 \text{ К}),$ Дж/(моль К)
210	188.72	191.6	21570
220	193.77	200.5	23480
230	198.45	209.2	25440
240	202.78	217.7	27450
250	206.80	226.1	29500
260	210.53	234.3	31590
270	213.99	242.3	33710
280	217.21	250.1	35860
290	220.20	257.8	38050
298.15	222.49 ± 1.21	264.0 ± 2.3	39860 ± 210
300	222.99	265.3	40270
310	225.59	272.7	42510
320	228.02	279.9	44780
330	230.29	286.9	47070
340	232.41	293.8	49380
350	234.41	300.6	51720
400	242.73	332.5	63660
450	248.99	361.5	75960
500	253.82	387.9	88530
550	257.65	412.3	101300
600	260.75	434.9	114300
650	263.30	455.9	127400
700	265.45	475.4	140600
750	267.29	493.8	153900
800	268.91	511.1	167300
850	270.36	527.5	180800
900	271.69	543.0	194400
950	272.92	557.7	208000
1000	274.08	571.7	221700
1100	276.26	597.9	249200
1200	278.31	622.1	276900
1300	280.27	644.4	304800
1400	282.15	665.3	333000
1500	283.96	684.8	361300
1600	285.68	703.2	390000
1700	287.31	720.5	418300
1800	288.86	737.0	447200
1900	290.31	752.7	476200

ния энтальпии в интервале температур 15–320 К в пределах погрешностей адиабатических измерений практически совпадают с результатами работы [21], в то время как в области самых низких температур (0–15 К) данные [21] кажутся завышенными, что, впрочем, не оказывает

заметного влияния на величины стандартных функций при 298.15 К. Главной особенностью поведения теплоемкости титаната тулия, экспериментально выявленной в [21] и подтвержденной настоящими исследованиями, является отсутствие признаков скачка теплоемкости

в области самых низких (0–5 К) температур, связанного с антиферромагнитным упорядочением спинов 4*f*-электронов при понижении температуры, в то время как магнитный переход с максимумом при ~1–2 К наблюдается у большинства парамагнитных соединений лантаноидов структурного типа пирохлора, за исключением европия [33]. Полученный результат подтверждает выводы работы [20] о том, что взаимодействие 4*f*-электронов Tm^{3+} с кристаллическим полем доминирует над обменными взаимодействиями и снимает вырождение основного фрустрированного состояния. Взаимодействие 4*f*-электронов с кристаллическим полем продолжается во всем температурном интервале существования парамагнитного соединения, влияние этого процесса на теплоемкость принято называть аномалией Шоттки [34]. Определить вклад аномалии Шоттки в теплоемкость можно из спектроскопических данных либо вычитанием решеточной теплоемкости из экспериментально измеренной. Поскольку определить температурную зависимость решеточной теплоемкости довольно сложно, для оценки вида аномалии Шоттки можно использовать теплоемкость диамагнитного аналога, а именно — титаната

лютеция $Lu_2Ti_2O_7$. С использованием данных по теплоемкости $Lu_2Ti_2O_7$ из работы [21] определили общий вид аномалии Шоттки (рис. 5). Полученная разность совпадает как по форме, так и по величине с приведенной в [21] (рис. 4, врезка). Исключение составляет область температур >20 К, где разность становится отрицательной, т.е. $C_p(Lu_2Ti_2O_7) > C_p(Tm_2Ti_2O_7)$. Оценить вклад аномалии Шоттки при температурах >320 К невозможно из-за отсутствия данных по теплоемкости титаната лютеция в этой области. Однако имеется возможность сравнить экспериментально полученную и рассчитанную по Нейману–Коппу из теплоемкостей оксидов Tm_2O_3 [35] и TiO_2 [36] молярную теплоемкость титаната тулия (рис. 6).

Из рисунка видно, что модельная теплоемкость $Tm_2Ti_2O_7$, рассчитанная из теплоемкостей простых оксидов Tm_2O_3 [35] и TiO_2 [36] (кривая 2, рис. 6) несколько завышена по сравнению с экспериментально измеренной (кривая 1), однако находится в пределах доверительного интервала ± 2.5 точности метода ДСК.

Полученные данные по термодинамическим функциям титаната тулия позволяют с исполь-

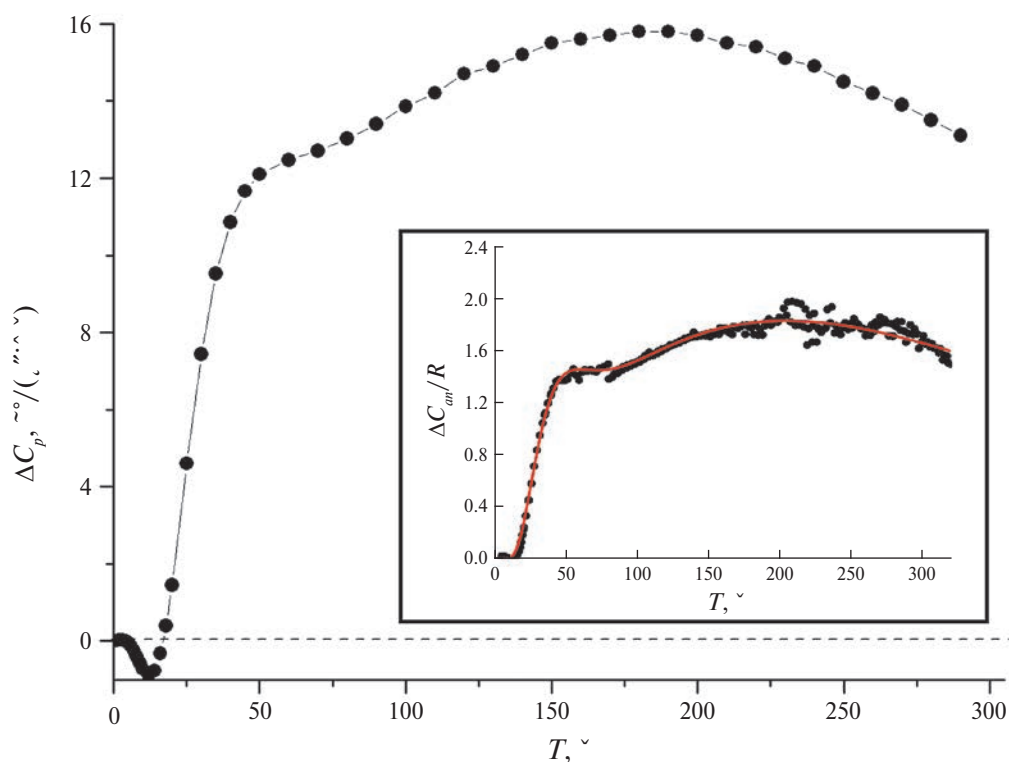


Рис. 5. Разность теплоемкостей титанатов тулия и лютеция: $\Delta C_p = C_p(Tm_2Ti_2O_7) - C_p(Lu_2Ti_2O_7)$. Теплоемкость титаната лютеция заимствована из работы [21]. На врезке — разность ΔC_p титанатов тулия и лютеция из той же работы

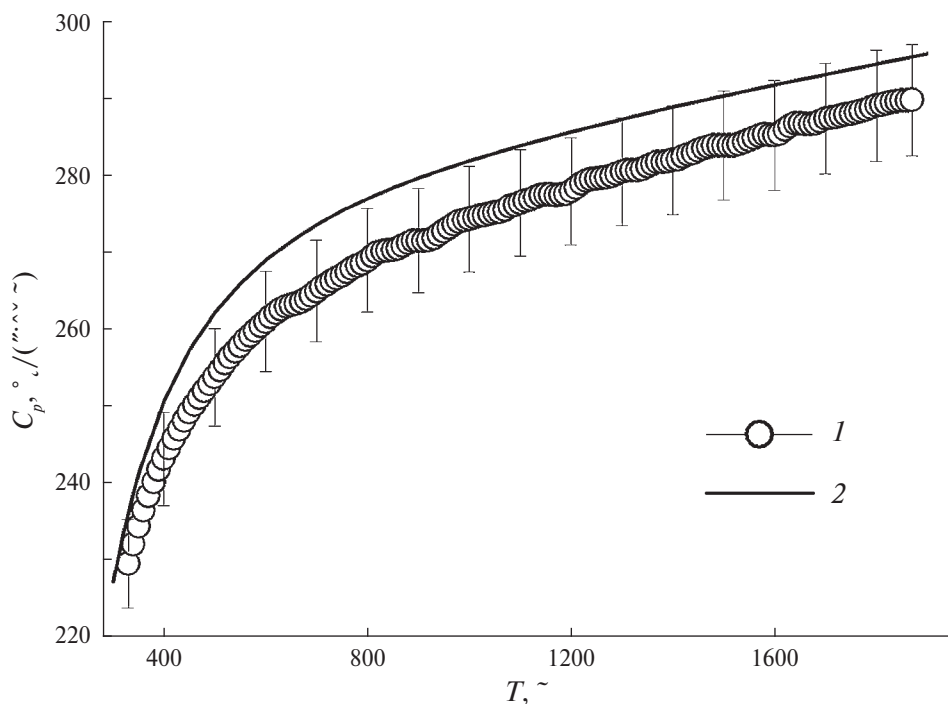


Рис. 6. Молярная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; 1 – измеренная методом ДСК и 2 – рассчитанная по Нейману–Коппу из теплоемкостей простых оксидов

зованием литературных данных рассчитать величину энергии Гиббса образования из оксидов и элементов.

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) - 298.15 \times \\ &\times [S(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) - S(\text{Tm}_2\text{O}_3, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 2 \times S(\text{TiO}_2, 298.15 \text{ K})] = -79100 - 298.15 \times \\ &\times [264.0 - 139.7 - 2 \times 50.333] = -79100 - \\ &- 298.15 \times 23.634 = -86146 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) &= \Delta_f H(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, \\ &298.15 \text{ K}) - 298.15 \times [S(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 2 \times S(\text{Tm}, 298.15 \text{ K}) - 2 \times S(\text{Ti}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 3.5 \times S(\text{O}_2, 298.15 \text{ K})] = -3903500 - 298.15 \times \\ &\times [264.0 - 2 \times 74.014 - 2 \times 30.626 - 3.5 \times \\ &\times 205.036] = -3903500 - 298.15 \times [264.0 - \\ &- 148.028 - 61.252 - 717.626] = -3903500 - \\ &- 298.15 \times (-662.906) = -3903500 + 197645 = \\ &= -3705855 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Величины энтальпии образования из оксидов и элементов заимствованы из [25], а данные по энтропии Tm_2O_3 и TiO_2 – из [35, 37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен синтез титаната тулия методом обратного осаждения и рассмотрены последо-

вательные стадии нагрева гидроксидного прекурсора с использованием методов ДСК/ТГ, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии. Показано, что образование наноразмерного титаната тулия структурного типа пирохлора происходит уже при 1000°C . Последующий отжиг при 1200°C приводит к пограничному размеру кристаллитов ($\sim 100 \text{ нм}$), и в результате выдержки при 1500°C в течение 4 ч происходит полная кристаллизация образца и улучшение дифракционной картины. Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены измерения молярной теплоемкости титаната тулия в интервале температур 2–1870 К и рассчитаны энтропия и приращение энтальпии в области температур до 1900 К. Установлено отсутствие скачка теплоемкости в области самых низких температур (2–10 К) и оценен вклад в теплоемкость аномалии Шоттки при 20–320 К. Показано, что оценка теплоемкости титаната тулия из теплоемкости простых оксидов дает завышенный результат. Рассчитана величина энергии Гиббса образования $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора из оксидов и элементов при температуре 298.15 К. Полученные данные могут быть использованы для оценки термодинамической стабильности титаната тулия в области высоких

температур, а также для разработки технологии материалов на его основе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев Н.И., Салибеков Г.Е., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 890.
2. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 423.
3. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
4. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
5. Шляхтина А.В., Карягина О.К., Щербакова Л.Г. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. С. 67.
6. Шляхтина А.В., Кнотько А.В., Ларина Л.Л. и др. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. С. 1495.
7. Brixner L.H. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1065.
8. Ершова Л.М., Игнатъев Б.В., Кусалова Л.П. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. С. 2042.
9. Farmer J.M., Boather L.A., Chacoumakos B.C. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153>
10. Саркисов Э.С., Бердников В.Р., Головина Г.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. С. 1637.
11. Тимофеева Н.И., Крайнова З.И., Сакович В.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9. С. 1756.
12. Колесников А.В., Щербакова Л.Г., Бреусов О.Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. С. 142.
13. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55.
14. Kramer S.A., Tuller H.L. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 15. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00156-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00156-Z)
15. Wang Z., Wang X., Zhou G. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 3229. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.018>
16. Vassen R., Jarligo M.O., Steinke T. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 938. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>
17. Yang D.Y., Xu C.P., Fu E.G. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. B. 2015. V. 356–357. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.058>
18. Schiffer P., Ramirez A.P. // Comments Condens. Matter Phys. 1996. V. 18. P. 21.
19. Greedan J.E. // J. Alloys Compd. 2006. V. 412. P. 444. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.12.084>
20. Zinkin M.P., Harris M.J., Tun Z. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 103.
21. Bissengalieva M.R., Knyazev A.V., Bespyatov M.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2022. V. 165. P. 106646. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.103346>
22. Резницкий Л.А. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. С. 1310.
23. Корнеев В.Р., Глушкова В.Б., Келер Э.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 886.
24. Папуцкий Ю.Н., Кржижановская В.А., Глушкова В.Б. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. С. 1551.
25. Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1858. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.01.009>
26. Rosen P.F., Woodfield B.F. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 141. P. 105974. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105974>
27. Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
28. Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94. P. 573. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
29. Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1072. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100040>
30. Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
31. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
32. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
33. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures. L.: Imperial College Press, 2003. 211 p. https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
34. Westrum E.F. Jr. // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209. <https://doi.org/10.1007/BF01914288>

35. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 4. P. 013101.*
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
36. *Chase M.W. // J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph № 9 NIST-JANAF. Washington, 1998.*
37. *Глушко В.П. Термические константы веществ. Справочник. М., 1965.*
https://www.chem.msu.su/cgibin/tkv.pl?show=welcome.html&_ga=2.137226480.1380683462.1715071323-1284717817.1617178349

SYNTHESIS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THULIUM TITANATE

P. G. Gagarin^a, A. V. Guskov^a, V. N. Guskov^{a,*}, A. V. Khoroshilov^a, K. S. Gavrichev^a

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

^{*}*e-mail: guskov@igic.ras.ru*

The temperature stages of the crystallization process of thulium titanate of pyrochlore structural type during heating of the hydroxide precursor obtained by the reverse precipitation method have been studied by DSC/TG, X-ray phase analysis and electron microscopy. The molar heat capacity of $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ was measured in the temperature range 2–1870 K and on the basis of smoothed heat capacity the calculation of thermodynamic functions at 0–1900 K and the Gibbs energy of formation from oxides and from elements were performed. The contribution to the heat capacity of the Schottky anomaly at 20–320 K is highlighted.

Keywords: thulium titanate, synthesis, thermodynamic functions, Schottky anomaly

ПОЛУЧЕНИЕ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ Ti_2ST_x ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫМ $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a,*}, А. С. Мокрушин^a, И. А. Нагорнов^a, С. А. Дмитриева^{a,b},
Т. Л. Симоненко^a, Н. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

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

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2024 г.

После доработки 19.04.2024 г.

Принята к публикации 06.05.2024 г.

Изучен процесс модифицирования многослойного максена Ti_2ST_x путем гидротермального синтеза объемных иерархически организованных образований $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$. Показано, что в выбранных условиях происходит частичное окисление максена с образованием на поверхности его агрегатов наночастиц диоксида титана диаметром $\sim 3\text{--}10$ нм. Исследованы сенсорные свойства полученного композиционного материала при комнатной температуре и относительной влажности $65 \pm 3\%$ по отношению к широкому ряду газообразных аналитов (50 ppm CO, бензола, ацетона, этанола, 2500 ppm H_2 , CH_4 , 5% O_2 и 40 ppm NH_3 , NO_2). Установлена повышенная чувствительность при детектировании 40 ppm NH_3 и NO_2 : отклики составили 91 и 63% соответственно. Рассмотрены некоторые аспекты механизма детектирования. Полученные результаты показывают перспективность модифицирования многослойных максенов полупроводниковыми оксидами металлов и объемными иерархически сформированными образованиями с целью улучшения их хеморезистивных характеристик.

Ключевые слова: максен, композит, хеморезистивный газовый сенсор, микроплоттерная печать

DOI: 10.31857/S0044457X24090146, EDN: JSGKKA

ВВЕДЕНИЕ

В связи с необходимостью непрерывного и корректного контроля экологической ситуации, вызванной развитием промышленности и ростом эксплуатации различных технических устройств, сопровождаемых увеличением газовых выбросов, интенсивно расширяется разработка новых эффективных хемосенсорных материалов [1–10]. Большой прикладной интерес в настоящее время вызывает и создание мобильных приборов, позволяющих выполнять мониторинг состояния здоровья человека, ориентируясь на молекулы-маркеры заболеваний [11–16]. Решение этих проблем может быть связано с переходом к портативным мультисенсорным устройствам [17–21], способным анализировать сложные газовые смеси, результат использования которых определяется набором задействованных газочувствительных нанома-

териалов. Поскольку для таких приборов желательно применение рецепторных материалов с максимально различающейся селективностью, рациональными являются разработка методов получения новых наноматериалов и всестороннее изучение их газовой чувствительности.

Классическими хеморезистивными сенсорными материалами являются полупроводниковые оксиды металлов [11, 22–27], однако, обладая несомненными преимуществами, они имеют и ряд недостатков, например относительно высокую температуру детектирования. Снижение данного параметра многие исследователи связывают с применением 2D-наноматериалов, для которых отмечается работоспособность при низких температурах (до комнатной) [28–31]. К таким перспективным газочувствительным материалам относят и максены [32–34]. Поскольку величины отклика и кинетические характери-

стики максенов значительно уступают таковым для материалов на основе полупроводниковых оксидов металлов, в последние годы интенсифицируются исследования по изучению хемосенсорных свойств гибридных наноматериалов, содержащих помимо максенов модификаторы различной химической природы, чаще всего наночастицы полупроводниковых оксидов металлов [35–37]. Обычно в качестве второй фазы используют полупроводники *n*-типа (SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 и др.) [38–46], а эффективность композиционных материалов максенов с полупроводниковыми оксидами металлов *p*-типа (NiO , Co_3O_4 , CuO , MnO_2 и др.) исследована в меньшей степени [47–55]. Так, в работе [52] обсуждается перспектива относительно низкотемпературного (140°C) детектирования этанола с помощью нанокompозита, содержащего Co_3O_4 и подщелоченный максен $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, для которого характерны отклик до 3500% и низкий предел обнаружения (~ 1 ppm). Перспективными рецепторными материалами для детектирования этанола показали себя и нанокompозиты состава $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с мезопористой структурой, полученные в результате деструкции металлоорганического каркаса [54]. В статье [55] показана возможность определения формальдегида при комнатной температуре газочувствительным составом $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$, управляемым пьезоэлектрическим наногенератором на основе массива нанопроволок $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, выращенных гидротермальным методом на титановой фольге. Композиционные материалы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, полученные методом самосборки, продемонстрировали высокую чувствительность при комнатной температуре по отношению к толуолу (отклик на 100 ppm толуола составил 514%) [53]. При этом можно отметить перспективность объемных, иерархически организованных гидроксидов *d*-элементов, например, кобальта в качестве компонента, повышающего общую пористость рецепторного материала на основе максена, облегчающих доступ сорбирующихся газов к адсорбционным центрам 2D-материала.

Данные о свойствах нанокompозитов на основе двумерного карбида титана Ti_2CT_x встречаются в литературе гораздо реже, чем для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, а для модифицированного неорганическими соединениями кобальта в открытой печати нами не найдены.

Целью настоящей работы является получение и исследование сенсорных свойств нано-

композита, полученного при гидротермальной модификации многослойного максена Ti_2CT_x иерархически организованными частицами $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы. Для синтеза МАХ-фазы Ti_2AlC использовали порошки титана ($>99\%$, ООО “СНАБТЕХМЕТ”), алюминия ($\geq 98\%$, ООО “РусХим”), графита ($>99.99\%$, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”), а для получения из МАХ-фазы Ti_2AlC многослойного (аккордеоноподобного) максена состава Ti_2CT_x – фторид натрия NaF (ос. ч., ООО “РусХим”) и соляную кислоту HCl (х. ч., ООО “РусХим”).

Основной алгоритм получения МАХ-фазы Ti_2AlC подробно описан в предыдущих исследованиях [41, 43, 56, 57], а именно: применяли методику синтеза тугоплавких соединений в защитном расплаве солей [58–65], в качестве солевого компонента использовали бромид калия, соотношение компонентов составляло $n(\text{Ti}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$, $m(\text{Ti} + \text{Al} + \text{C}) : m(\text{KBr}) = 1 : 1$, температура синтеза – $1100 \pm 20^\circ\text{C}$, длительность – 5 ч, охлаждение с печью. Для получения многослойных агрегатов максена Ti_2CT_x использовали раствор 1.2 М фторида натрия в 6 М соляной кислоте [41, 43, 57, 66]. Деламинацию продукта после его выделения и очистки не проводили.

Для модификации Ti_2CT_x иерархически организованными образованиями состава $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (10 мол. %) выполняли гидротермальную обработку дисперсии максена (10 мг Ti_2CT_x в 1 мл бутанола), к которой добавляли необходимый объем раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., $c = 0.05$ моль/л, ООО “ТД “Химмед”) и мочевины (х. ч., $c = 0.25$ моль/л, ООО “ТД “Химмед”) в этиловом спирте. Реакционную систему помещали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой объемом 5 мл и подвергали гидротермальной термообработке при температуре 160°C в течение 1 ч (скорость нагрева составляла 2.5 град/мин). После естественного охлаждения автоклава твердую фазу отделяли от маточного раствора с помощью центрифугирования, дважды промывали этиловым спиртом и диспергировали в 1 мл 1-бутанола в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Полученную таким образом дисперсную систему применяли

в качестве функциональных чернил для микроплоттерной печати композиционного покрытия Ti_2CT_x –10 мол. % $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ на поверхности специализированных датчиков [43, 57, 67]. Сушку нанесенных покрытий осуществляли при температуре 80°C в вакууме, далее образец хранили на воздухе при обычной влажности.

Термическое поведение функциональных чернил Ti_2CT_x –10 мол. % $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ в 1-бутаноле в токе воздуха (скорость потока 250 мл/мин) изучали с применением синхронного ДСК–ДТА–ТГА-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в корундовых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне температур 25–1000°C.

Рентгенограммы исходных веществ и продуктов записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Германия), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Раман-спектры регистрировали на спектрометре комбинационного рассеяния SOL Instruments Confotec NR500 (объектив 20, лазер 532 нм). Во избежание окислительных процессов, характерных для максенов при локальном повышении температуры под действием лазера, мощность на образцах не превышала 2 мВт. Решетка 600, время накопления сигнала 25 с.

Изучение микроструктуры образцов исходного максена Ti_2CT_x и полученного наноконкомпозита Ti_2CT_x – $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB-SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия) при ускоряющем напряжении 2 кВ, а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Измерения газочувствительных свойств наноконкомпозита проводили на специализированной прецизионной установке [68–71]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью трех контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100, 200 и 1000 мл/мин. Полученное покрытие

композиционного состава Ti_2CT_x –10 мол. % $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ изучали при фиксированной относительной влажности (RH) $65 \pm 3\%$ на чувствительность к следующим газам-аналитам: 50 ppm CO, бензола (C_6H_6), ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 2500 ppm H_2 , CH_4 , 5% O_2 и 40 ppm NH_3 , NO_2). В качестве источника анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе. Для построения базовой линии газов применяли синтетический воздух, а при детектировании кислорода – азот (99.9999%). Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. Для создания влажной атмосферы использовали специальную установку с барботером (при фиксированной температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$), RH газовой смеси контролировали цифровым проточным гигрометром Эксис. Все хемосенсорные измерения проводили при комнатной температуре ($24 \pm 1^\circ\text{C}$).

Отклик на все газы рассчитывали по формуле:

$$S_i = \frac{|R_{\text{BL}} - R_{\text{g}}|}{R_{\text{BL}}} \times 100\%, \quad (1),$$

где R_{BL} – сопротивление газа сравнения (для определения кислорода использовали азот, для других газов – синтетический воздух), R_{g} – сопротивление датчика при заданной концентрации газа-аналита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и исследование наноконкомпозита Ti_2CT_x –10 мол. % $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

Как видно из рис. 1, агрегаты аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x имеют достаточно широкий интервал размеров: диаметр стопок слоев варьирует от 120 нм до ~1.2 мкм, толщина – от 300 нм до ~2 мкм. При этом на основании анализа микроструктуры встречающихся малослойных частиц можно сделать вывод, что отдельные слои максенов имеют дефекты в виде круглых отверстий, вероятно, унаследованных от структуры исходной МАХ-фазы.

Данные просвечивающей электронной микроскопии для модифицированной в результате гидротермальной обработки максеносодержащей дисперсии (рис. 2) свидетельствуют о том, что поверхность максеновых агрегатов покрывают

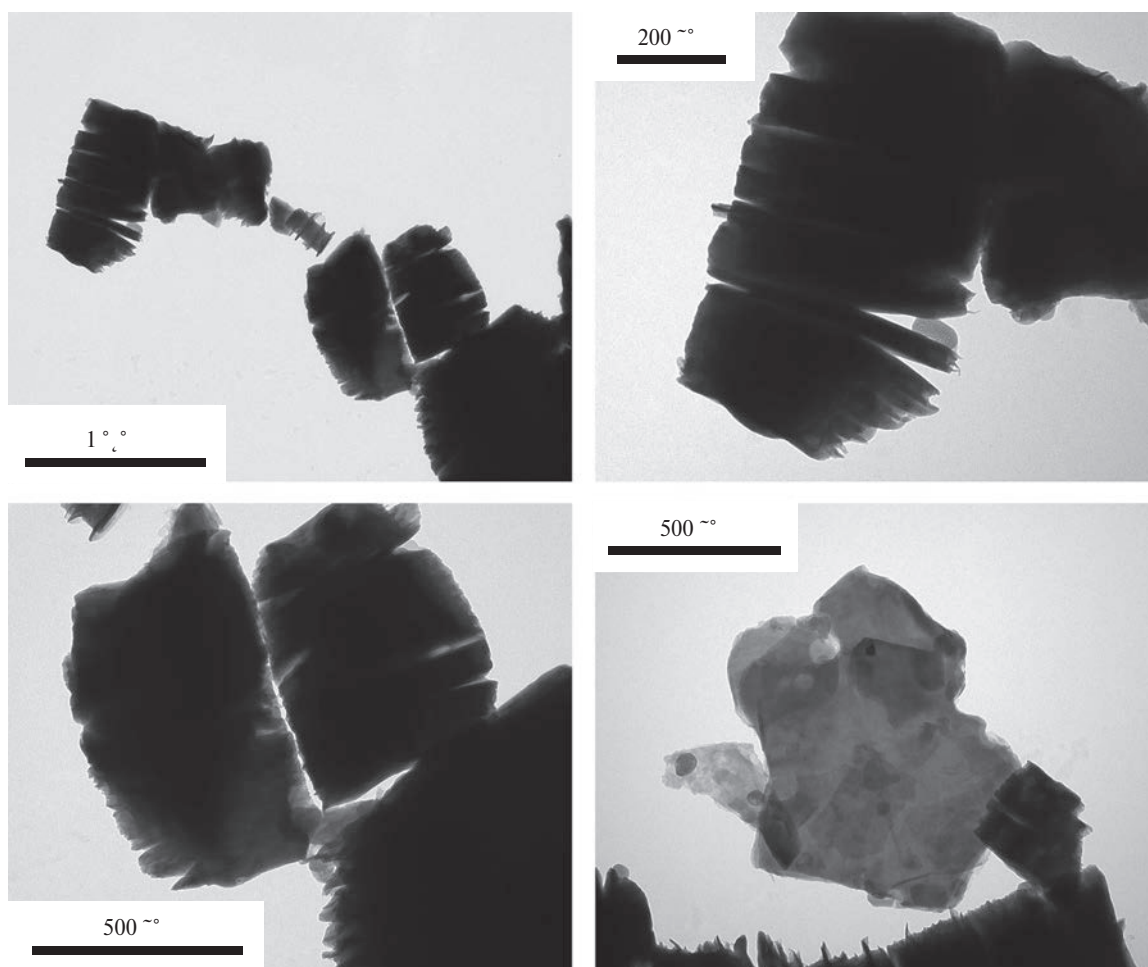


Рис. 1. Микроструктура синтезированных агрегатов аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x по данным ПЭМ

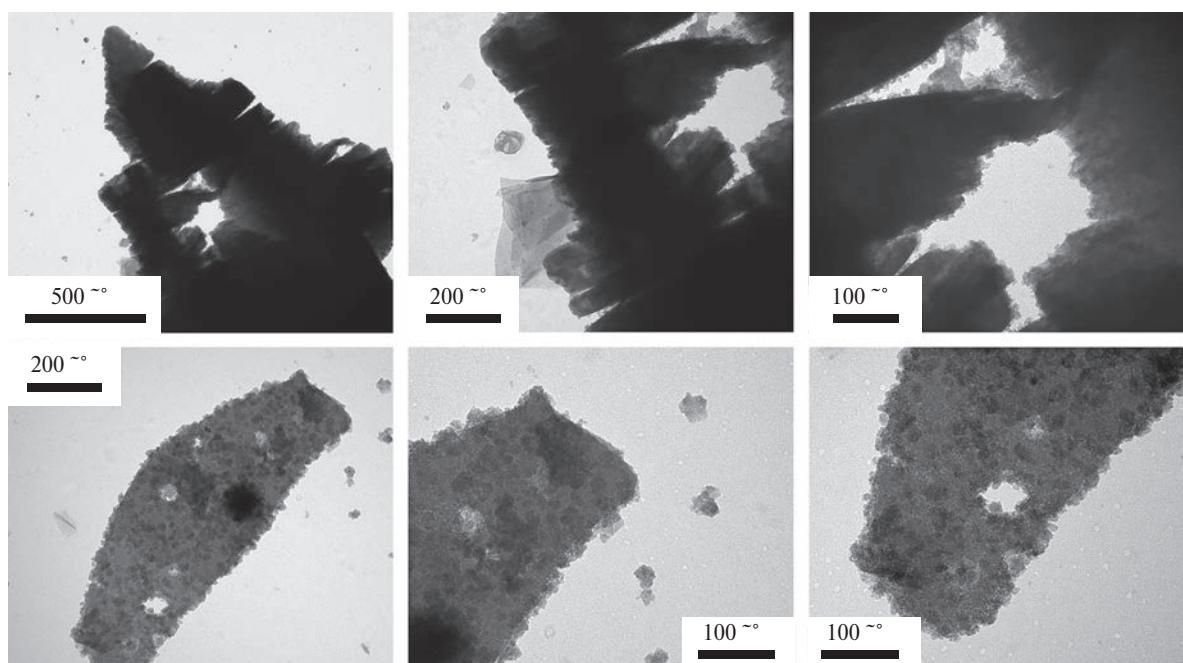


Рис. 2. Микроструктура частиц многослойного Ti_2CT_x после гидротермального синтеза $Co(CO_3)_{0.5}(OH) \cdot 0.11H_2O$ по данным ПЭМ

наночастицы диаметром порядка 3–10 нм. Поскольку для данных условий гидротермальной обработки смеси нитрата кобальта(II) с мочевиной свойственно формирование иерархически организованных структур диаметром $>3\text{--}4\text{ мкм}$ [72, 73], образовавшиеся наночастицы можно отнести к диоксиду титана, который зачастую является продуктом гидротермальной обработки титансодержащих максенов при температурах $160\text{--}200^\circ\text{C}$ [40, 74–76]. На отслоившихся малослойных максенах частицами TiO_2 плотно покрыты обе поверхности, что должно сказываться на электрохимических свойствах материала в целом.

Полученную дисперсию в 1-бутаноле композиционного материала, содержащего декорированные наночастицами TiO_2 аккордеоноподобные максеновые агрегаты и иерархически организованные образования $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, изучали с помощью совмещенного ДСК/ТГА (рис. 3). Установлено, что нагрев до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$ в токе воз-

духа приводит к практически полному удалению растворителя и сопровождается эндоэффектом с максимумом при 98°C ; при этом завершается основная потеря массы ($\sim 93\text{--}94\%$). Дальнейшее снижение массы в интервале температур $100\text{--}550^\circ\text{C}$ может быть связано с одновременно протекающими процессами деструкции фазы $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (в интервале температур $225\text{--}370^\circ\text{C}$ [72, 77]), отщепления поверхностных функциональных групп и окисления максенов; к последнему можно отнести максимум экзотермического теплового эффекта при 394°C [43]. После температуры 550°C начинает превалировать процесс окисления, так как наблюдается прирост массы образца. Высокотемпературный тепловой эффект при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, сопровождаемый потерей массы, можно отнести к восстановлению карбидной фазы оксидов кобальта(III) с образованием соединений кобальта в меньших степенях окисления.

Полученные функциональные чернила, содержащие наноккомпозит $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{--Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot$

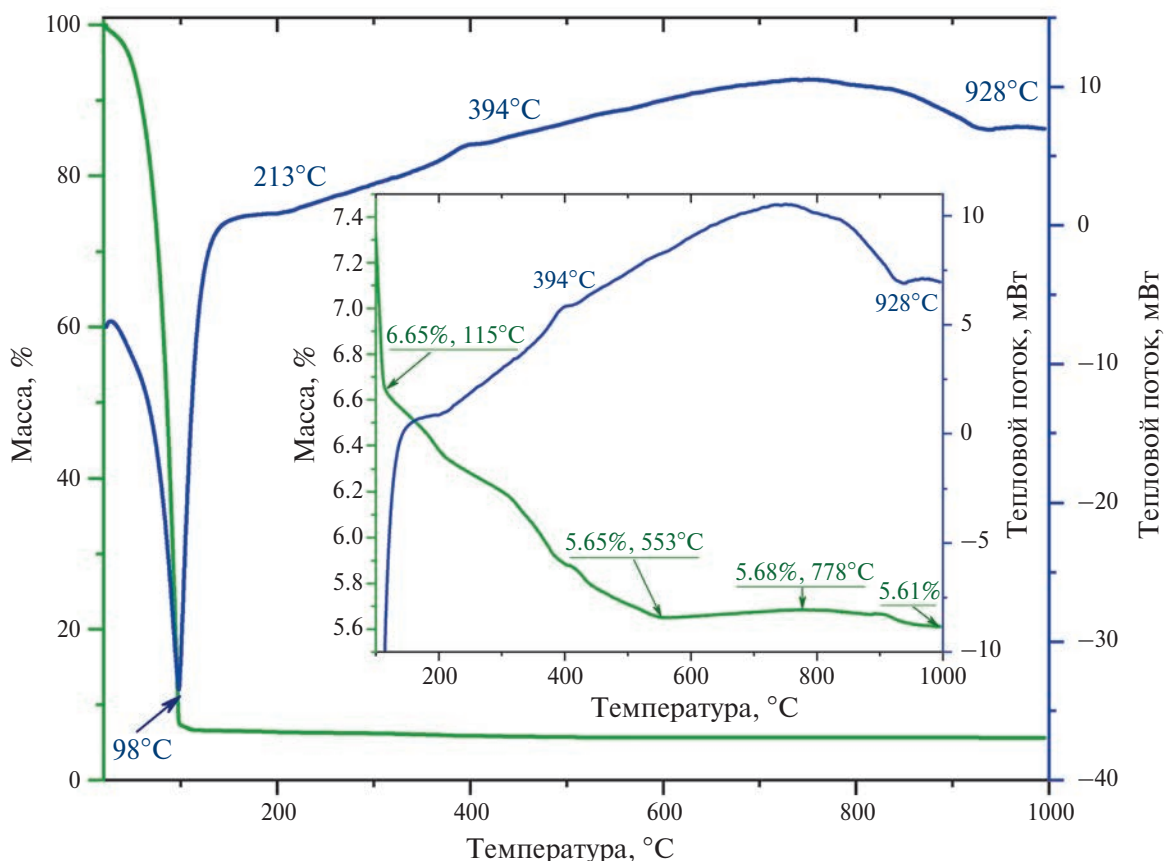


Рис. 3. Кривые ДСК (синяя) и ТГА (зеленая) использованных функциональных чернил (дисперсии наноккомпозита $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{--Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$) в токе воздуха

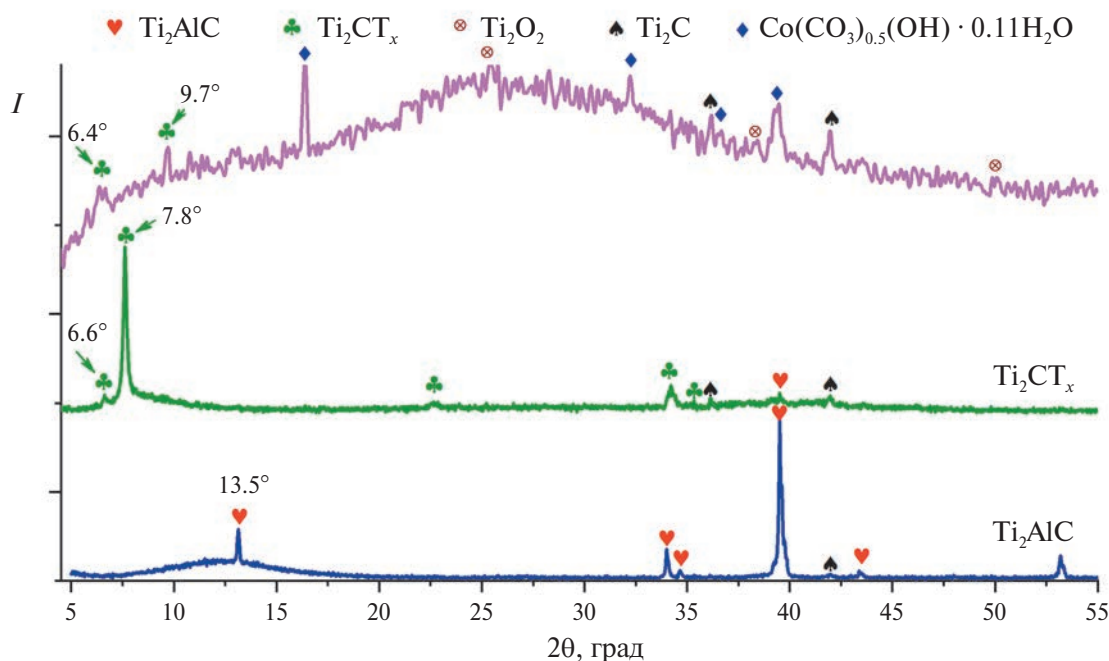


Рис. 4. Рентгенограммы исходного порошка МАХ-фазы Ti_2AlC , многослойного максена Ti_2CT_x и полученного в результате гидротермального синтеза нанокompозита (покрытие на стеклянной подложке)

$0.11\text{H}_2\text{O}$, использовали для формирования рецепторного слоя соответствующего состава, изученного с применением РФА (рис. 4), Раман-спектроскопии (рис. 5) и РЭМ (рис. 6). Установлено, что гидротермальная обработка дисперсии максена Ti_2CT_x приводит к его частичному окислению с образованием сильно аморфизованной фазы анатаза [78] (вероятно, из-за высокой дис-

персности). При этом наблюдается аморфизация и изменение межслоевых расстояний обеих фракций максена. Так, рефлекс (002) исходного порошка Ti_2CT_x максимальной интенсивности смещается в сторону больших углов (что можно связать с уменьшением межслоевого расстояния от 11.6 до 9.1 Å) с кардинальным уменьшением своей интенсивности, а малоинтенсивный рефлекс при $2\theta = 6.6^\circ$ — в сторону меньших углов до $\sim 6.4^\circ$, т.е. можно констатировать, что для максимально расслоенной фракции аккордеоноподобных максенов происходит дальнейшее незначительное увеличение межслоевого расстояния от 13.4 до 13.8 Å. Кроме того, в качестве примеси обнаружено некоторое количество кубического TiC. О формировании в выбранных условиях гидротермального синтеза модифицирующей фазы гидрата гидрокарбоната кобальта(II) $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют относительно интенсивные рефлексы, отвечающие соединениям никеля и кобальта состава $\text{M}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) [79, 80].

Исследование полученного композита методом Раман-спектроскопии подтвердило наличие в его составе наночастиц диоксида титана (рис. 5). Так, в спектре полученного продукта $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{—Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ наблюдается характерный для максена набор мод при 250,

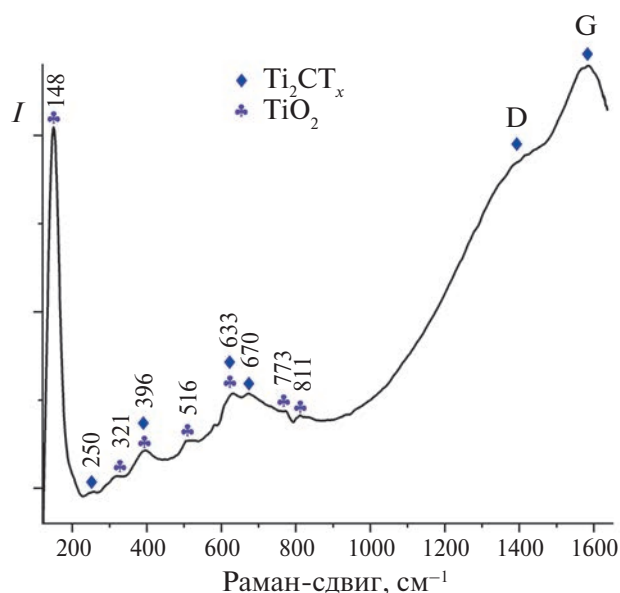


Рис. 5. Раман-спектр полученного композиционного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{—Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

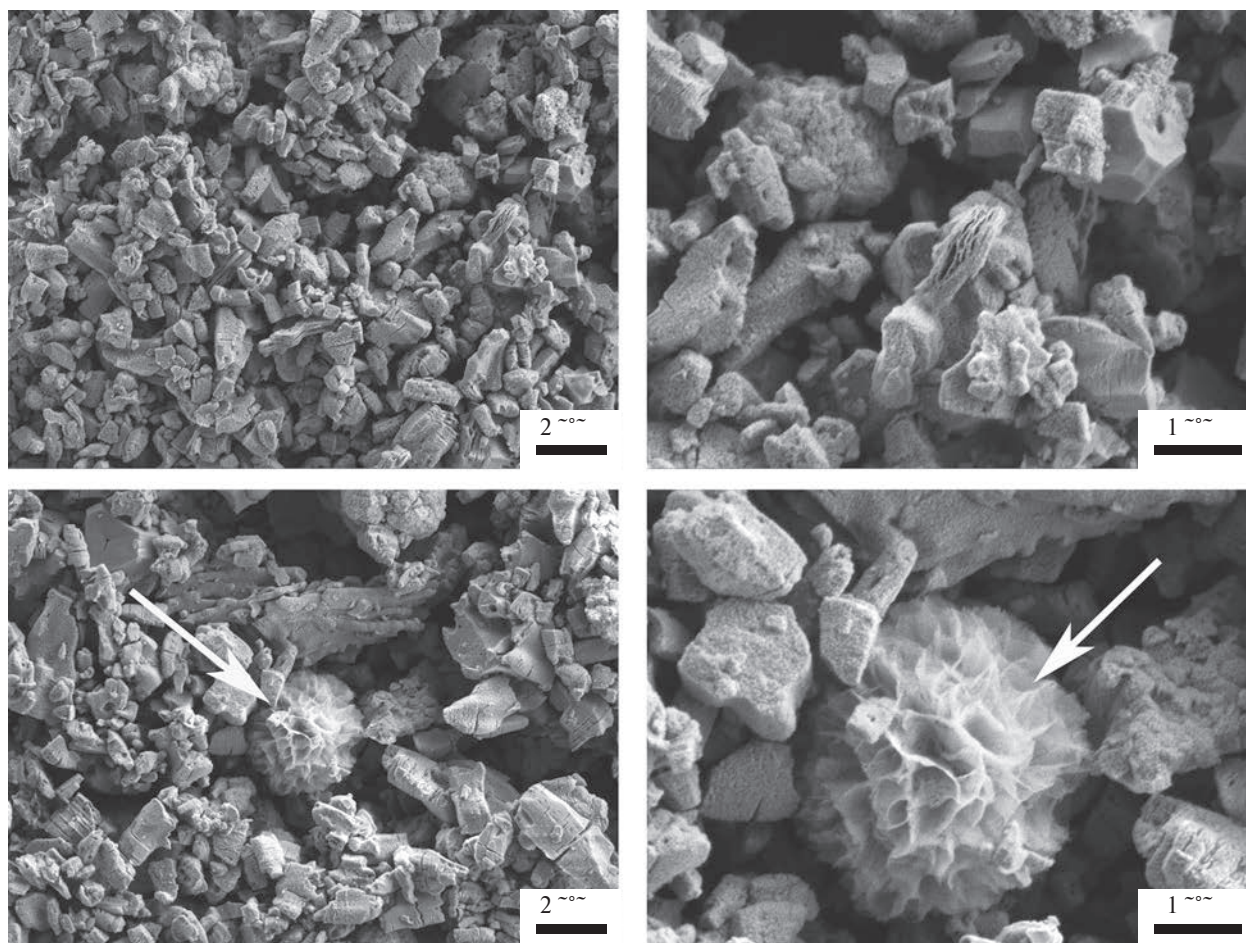


Рис. 6. Микроструктура композиционного покрытия $\text{Ti}_2\text{ST}_x-\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, нанесенного методом микроплоттерной печати, по данным РЭМ; стрелками указаны включения $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

396, 633 и 670 см^{-1} . Кроме того, в области $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ присутствуют два уширенных интенсивных пика ω_D и ω_G , относящихся к D- и G-полосам углерода в составе максенов [81]. Интенсивная мода при 148 см^{-1} может быть отнесена к связи Ti–O в структуре анатаза, к данной фазе можно отнести и моды при 321 и 516 см^{-1} , а также перекрывающиеся с полосами максена пики при 396 и 633 см^{-1} . Малоинтенсивные моды при $773\text{--}811\text{ см}^{-1}$, согласно литературным данным, характерны для структуры рутила.

РЭМ рецепторного слоя показала (рис. 6), что он преимущественно состоит из аккордеоноподобных частиц максена с рельефной поверхностью, вероятно, за счет декорирования наночастицами TiO_2 , образовавшимися при гидротермальной обработке системы при температуре 160°C . При этом в структуру покрытия встроены иерархически организованные агрегаты в виде ажурных цветов диаметром $3\text{--}5\text{ мкм}$, микроструктура которых соответствует изучен-

ной ранее для фазы $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ [72, 73]. Формирование таких объемных образований может значительно увеличить пористость композиционного материала в целом и повысить доступность центров адсорбции, что принципиально важно для хемосенсорных материалов.

Хеморезистивные свойства рецепторного слоя $\text{Ti}_2\text{ST}_x-10\text{ мол. \% Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

Для полученного покрытия $\text{Ti}_2\text{ST}_x-\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, допированного наночастицами TiO_2 , в сухой атмосфере (при $\text{RH} = 0\%$) при комнатной температуре наблюдалось высокое сопротивление ($>1\text{ ГОм}$), связанное с формированием гетеропереходов на границах раздела фаз, что не позволило провести измерения на имеющемся оборудовании. Известно, что максены гиперчувствительны к влажности, а увеличение относительной влажности сопровождается снижением электрического сопротивления. С этой целью была после-

довательно увеличена относительная влажность воздушного потока, выполняющего роль газа сравнения. При относительной влажности воздуха $65 \pm 3\%$ зафиксировано сопротивление базовой линии порядка 700–800 МОм, что позволило выполнить измерения газочувствительных свойств полученного композиционного покрытия.

Для него изучена чувствительность к широкой группе газов-аналитов: 50 ppm CO, C₆H₆, C₃H₆O, C₂H₅OH, 2500 ppm H₂, CH₄, 5% O₂ и 40 ppm NH₃, NO₂; на рис. 7 представлена диаграмма селективности. При напуске того или иного аналита наблюдалось увеличение (O₂ и C₆H₆) или уменьшение (CO, NH₃, NO₂, C₃H₆O, H₂, CH₄, O₂ и C₂H₅OH) электрического сопротивления, что обусловлено различными механизмами детектирования. На диаграмме селективности это изменение отображено с помощью знаков “+” и “–”. Знак “+” соответствует увеличению электрического сопротивления, знак “–” — уменьшению. Как видно из рис. 7, с увеличением сопротивления достигается отклик на O₂ и C₆H₆, а с уменьшением — на все остальные газы.

Увеличение сопротивления при напуске типичного восстановительного аналита бензола можно объяснить влиянием механизма детектирования, свойственного максенам и вызванного так называемым “набуханием” при сорбции газообразных веществ. Повышение же, хоть и незначительное, сопротивления материала при напуске кислорода может быть связано исключительно с влиянием наночастиц TiO₂, образовавшихся при гидротермальном синтезе Co(CO₃)_{0.5}(OH) · 0.11H₂O.

Снижение сопротивления нанокомпозитного слоя Ti₂CT_x–Co(CO₃)_{0.5}(OH) · 0.11H₂O, содержащего наночастицы TiO₂, при напуске типичных восстановительных газов-аналитов также можно связать с механизмом детектирования на основе полупроводниковых оксидов металлов *n*-типа, к которым относится диоксид титана. Снижение же сопротивления рецепторного слоя в ответ на введение в газоздушную смесь диоксида азота не может быть объяснено сочетанием откликов индивидуальных максенов и полупроводниковых оксидов металлов *n*-типа. Вероятно, в данном случае причины, вызывающие изменение электропроводности, являются более сложными и требующими дальнейшего изучения.

Резюмируя, можно сказать, что из всех анализируемых газов наибольший отклик (91 и 63%) рецепторного слоя Ti₂CT_x–Co(CO₃)_{0.5}(OH) · 0.11H₂O, допированного наночастицами TiO₂, зафиксирован на 40 ppm NH₃ и NO₂ соответственно, что характерно для хемосенсорных материалов на основе максенов и их композитов с полупроводниковыми оксидами металлов. На рис. 8 представлены данные по изменению сигнала при напуске 40 ppm NH₃; наблюдается уменьшение электрического сопротивления (рис. 8а), что соответствует высокому отклику в размере 91% (рис. 8б). Расчетное значение времени отклика (τ_{90}) составило порядка 126 с. Стоит отметить, что полученное значение величины отклика на аммиак в комнатных условиях при повышенной влажности является достаточно высоким для всех классов хеморезистивных материалов. В предыдущих исследованиях, связанных с частичным окислением многослойного Ti₂CT_x путем термической обработки на воздухе [43, 66], нами был показан близкий эффект: при относительной влажности 50–55% и комнатной температуре наблюдались отклики на большие концентрации (100 ppm) этих газов величиной 60–61 и 41–54% соответственно. Вероятно, это связано как с более высокой удельной площадью поверхности, так и с эволюцией формирования наночастиц TiO₂ на поверхности максена.

Экспериментально показано, что полученные пленки обладают также повышенной чувстви-

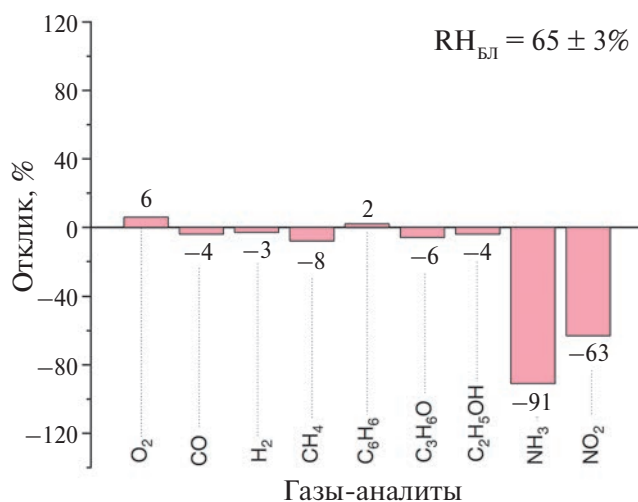


Рис. 7. Диаграмма селективности, составленная из откликов на различные газы: 50 ppm CO, C₆H₆, C₃H₆O, C₂H₅OH, 2500 ppm H₂, CH₄, 5% O₂ и 40 ppm NH₃, NO₂. Знак “+” соответствует увеличению электрического сопротивления, знак “–” — уменьшению; измерения проведены при комнатной температуре и RH = 65 ± 3%

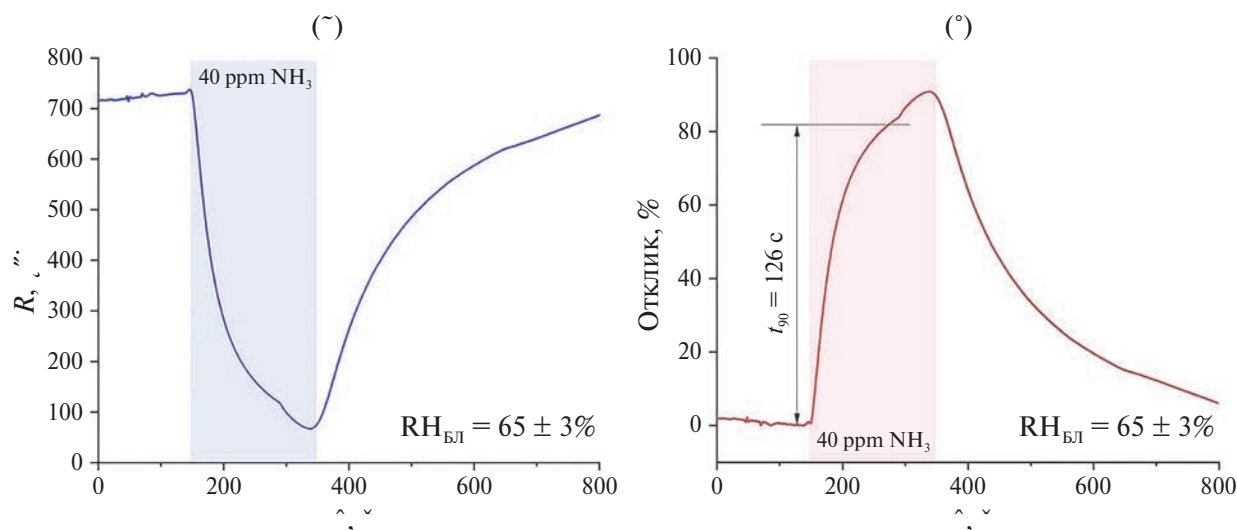


Рис. 8. Изменение сигналов при детектировании 40 ppm NH_3 : электрического сопротивления (а) и отклика (б); измерения проведены при комнатной температуре и $\text{RH} = 65 \pm 3\%$

тельностью к влажности, однако для получения более полной информации об этом эффекте необходимо использовать оборудование с возможностью измерять электрическое сопротивление, значительно превышающее 1 ГОм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод получения композиционного материала на основе многослойного максена Ti_2CT_x , декорированного наночастицами полупроводникового оксида металла n -типа TiO_2 и содержащего 10 мол. % иерархически организованных объемных образований состава $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$. Данный подход включает гидротермальный синтез $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ в присутствии в реакционной смеси диспергированного максена, который при выбранных условиях обработки подвергается частичному окислению с образованием на поверхности наночастиц TiO_2 диаметром $\sim 3\text{--}10$ нм. Изучены особенности микроструктуры и фазового состава материала, установлено присутствие в его составе иерархически организованного $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, слабо-кристаллизованных наночастиц TiO_2 и примеси TiC .

Установлена газочувствительность материала при комнатной температуре и относительной влажности $65 \pm 3\%$ по отношению к целому ряду аналитов, выявлена повышенная чувствительность по отношению к 40 ppm NH_3 и NO_2 (отклики составили 91 и 63% соответственно). Показано, что объяснение механизма детекти-

рования изученных газов не всегда может быть основано лишь на комбинации подходов, определенных для максенов и полупроводниковых оксидов металлов n -типа (TiO_2), что особенно актуально при детектировании NO_2 .

Отмечено значительное повышение величин отклика при комнатной температуре по сравнению с индивидуальным аккордеоноподобным максеном Ti_2CT_x , для которого отклики на аммиак и этанол при $\text{RH} = 55\%$ не превышали 7 и 11% соответственно, а также по сравнению с частично окисленным путем термической обработки на воздухе максеном Ti_2CT_x . Такое изменение сенсорных свойств может быть связано как с увеличением удельной площади поверхности и, соответственно, числа активных центров для сорбции газов-аналитов, так и с формированием гетеропереходов на границах раздела фаз.

Полученные результаты показывают перспективность модифицирования многослойных максенов полупроводниковыми оксидами металлов и объемными иерархически сформированными образованиями, например $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, с целью улучшения их хеморезистивных характеристик, а также необходимость осуществления систематических исследований в данной области.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10251), <https://rscf.ru/en/project/21-73-10251/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang D., Pan W., Tang M. et al. // Nano Res. 2023. V. 16. № 10. P. 11959.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-5233-2>
2. Laor Y., Parker D., Pagé T. // Rev. Chem. Eng. 2014. V. 30. № 2.
<https://doi.org/10.1515/revce-2013-0026>
3. Han Z., Qi Y., Yang Z. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 38. P. 13169.
<https://doi.org/10.1039/D0TC03750H>
4. Saxena P., Shukla P. // Environ. Prog. Sustain. Energy. 2023. V. 42. № 5.
<https://doi.org/10.1002/ep.14126>
5. Tyagi S., Chaudhary M., Ambedkar A.K. et al. // Sens. Diagnostics. 2022. V. 1. № 1. P. 106.
<https://doi.org/10.1039/D1SD00034A>
6. Kaur L. // J. Indian Chem. Soc. 2023. V. 100. № 6. P. 101019.
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101019>
7. Yuan Y., Jia H., Xu D. et al. // Sci. Total Environ. 2023. V. 857. P. 159563.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159563>
8. Joshi N., Hayasaka T., Liu Y. et al. // Microchim. Acta. 2018. V. 185. № 4. P. 213.
<https://doi.org/10.1007/s00604-018-2750-5>
9. Lay-Ekuakille A., Ikezawa S., Mugnaini M. et al. // Measurement. 2017. V. 98. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.10.055>
10. Dahmann D., Mosimann T., Matter U. // J. Aerosol Sci. 2000. V. 31. P. 21.
[https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(00\)90027-2](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(00)90027-2)
11. Das S., Mojumder S., Saha D. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2022. V. 352. P. 131066.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131066>
12. Righettoni M., Amann A., Pratsinis S.E. // Mater. Today. 2015. V. 18. № 3. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.017>
13. Wang Z., Wang C. // J. Breath Res. 2013. V. 7. № 3. P. 037109.
<https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/3/037109>
14. Zhou X., Xue Z., Chen X. et al. // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. № 16. P. 3231.
<https://doi.org/10.1039/C9TB02518A>
15. Amann A., Corradi M., Mazzone P. et al. // Expert Rev. Mol. Diagn. 2011. V. 11. № 2. P. 207.
<https://doi.org/10.1586/erm.10.112>
16. Tai H., Wang S., Duan Z. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2020. V. 318. P. 128104.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128104>
17. Zhai S., Li Z., Zhang H. et al. // Eng. Appl. Artif. Intell. 2024. V. 133. P. 108038.
<https://doi.org/10.1016/j.engappai.2024.108038>
18. Deshmukh S., Bandyopadhyay R., Bhattacharyya N. et al. // Talanta. 2015. V. 144. P. 329.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.050>
19. Montuschi P., Mores N., Trovè A. et al. // Respiration. 2013. V. 85. № 1. P. 72.
<https://doi.org/10.1159/000340044>
20. Behera B., Joshi R., Anil Vishnu G.K. et al. // J. Breath Res. 2019. V. 13. № 2. P. 024001.
<https://doi.org/10.1088/1752-7163/aafc77>
21. Yaqoob U., Younis M.I. // Sensors. 2021. V. 21. № 8. P. 2877.
<https://doi.org/10.3390/s21082877>
22. Fazio E., Spadaro S., Corsaro C. et al. // Sensors. 2021. V. 21. № 7. P. 2494.
<https://doi.org/10.3390/s21072494>
23. Zhu L.-Y., Ou L.-X., Mao L.-W. et al. // Nano-Micro Lett. 2023. V. 15. № 1. P. 89.
<https://doi.org/10.1007/s40820-023-01047-z>
24. Drmash Q.A., Olanrewaju Alade I., Qamar M. et al. // Chem. – An Asian J. 2021. V. 16. № 12. P. 1519.
<https://doi.org/10.1002/asia.202100303>
25. Yu H., Guo C., Zhang X. et al. // Adv. Sustain. Syst. 2022. V. 6. № 4.
<https://doi.org/10.1002/adsu.202100370>
26. Ahmadipour M., Pang A.L., Ardani M.R. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2022. V. 149. P. 106897.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106897>
27. Yang D., Gopal R.A., Lkhagvaa T. et al. // Meas. Sci. Technol. 2021. V. 32. № 10. P. 102004.
<https://doi.org/10.1088/1361-6501/ac03e3>
28. Tyagi D., Wang H., Huang W. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 6. P. 3535.
<https://doi.org/10.1039/C9NR10178K>
29. Noreen S., Tahir M.B., Hussain A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 2. P. 1371.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.044>
30. Sett A., Rana T., Rajaji U. et al. // Sens. Actuators, A: Phys. 2022. V. 338. P. 113507.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113507>
31. Hassan M., Liu S., Liang Z. et al. // J. Adv. Ceram. 2023. V. 12. № 12. P. 2149.
<https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220810>
32. Mirzaei A., Lee M.H., Safaeian H. et al. // Sensors. 2023. V. 23. № 21. P. 8829.
<https://doi.org/10.3390/s23218829>
33. Wang F., Yeap S.P., Cheok C.Y. et al. // ChemBioEng. Rev. 2023. V. 10. № 6. P. 907.
<https://doi.org/10.1002/cben.202300010>

34. *Mashangva T.T., Goel A., Bagri U. et al.* // Appl. Mater. Today. 2024. V. 38. P. 102163.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102163>
35. *Bhati V.S., Kumar M., Banerjee R.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 28. P. 8776.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01857D>
36. *Sai Bhargava Reddy M., Aich S.* // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 500. P. 215542.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215542>
37. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 850. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano13050850>
38. *Sun Q., Wang J., Wang X. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 32. P. 16987.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>
39. *Pazniak H., Plugin I.A., Loes M.J. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 4. P. 3195.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02223>
40. *Kuang D., Wang L., Guo X. et al.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 416. P. 126171.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126171>
41. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725.
<https://doi.org/10.3390/mi14040725>
42. *Fan C., Shi J., Zhang Y. et al.* // Nanoscale. 2022. V. 14. № 9. P. 3441.
<https://doi.org/10.1039/D1NR06838E>
43. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 13. P. 4506.
<https://doi.org/10.3390/ma16134506>
44. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
45. *Liang D., Song P., Liu M. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 7. P. 9059.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.089>
46. *Gasso S., Mahajan A.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2022. V. 152. P. 107048.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107048>
47. *Shao Z., Zhao Z., Chen P. et al.* // Inorg. Nano-Metal Chem. 2022. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/24701556.2022.2078363>
48. *Han Y., Zhang W., Ding Y. et al.* // Analyst. 2024. V. 149. № 7. P. 2016.
<https://doi.org/10.1039/D3AN02191B>
49. *Hermawan A., Zhang B., Taufik A. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 5. P. 4755.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00749>
50. *Wang L., Yao X., Yuan S. et al.* // RSC Adv. 2023. V. 13. № 9. P. 6264.
<https://doi.org/10.1039/D2RA06903B>
51. *Yao Y., Li Z., Han Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 451. P. 139029.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139029>
52. *Liu Z., Mo X., Tian S. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2024. V. 400. P. 134853.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134853>
53. *Song Y., Liu X., Deng C. et al.* // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 7. P. 10715.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.387>
54. *Bu X., Ma F., Wu Q. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2022. V. 369. P. 132232.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132232>
55. *Zhang D., Mi Q., Wang D. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2021. V. 339. P. 129923.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129923>
56. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
57. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1850.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
58. *Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669.
<https://doi.org/10.1111/jace.17582>
59. *Zhang Z., Zhou Y., Wu S. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 22. P. 36942.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.025>
60. *Liu A., Yang Q., Ren X. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6934.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008>
61. *Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 923.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020>
62. *Luo W., Liu Y., Wang C. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
63. *Galvin T., Hyatt N.C., Rainforth W.M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 14. P. 4585.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.034>
64. *Roy C., Banerjee P., Mondal S. et al.* // Mater. Today Chem. 2022. V. 26. P. 101160.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101160>
65. *Nadimi H., Soltanieh M., Sarpoolaky H.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 7. P. 9024.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.084>
66. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
67. *Simonenko N.P., Fisenko N.A., Fedorov F.S. et al.* // Sensors (Switzerland). 2022. V. 22. № 3247. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/s22093473>

68. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T. L. *et al.* // Mater. Sci. Eng., B. 2021. V. 271. P. 115233. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115233>
69. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. *et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 7756. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
70. Mokrushin A.S., Simonenko T. L., Simonenko N.P. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 151984. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984>
71. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Nagornov I.A. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2099. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601520>
72. Simonenko T. L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. *et al.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. № 10. P. 5844. <https://doi.org/10.3390/app13105844>
73. Simonenko T. L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. *et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 12. P. 4202. <https://doi.org/10.3390/ma16124202>
74. Liu S., Wang M., Liu G. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 567. P. 150747. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150747>
75. Zhang D., Yu S., Wang X. *et al.* // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. P. 127160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127160>
76. Zhou Y., Wang Y., Wang Y. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 47. P. 56485. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c17429>
77. Porta P., Dragone R., Fierro G. *et al.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. № 3. P. 311. <https://doi.org/10.1039/FT9928800311>
78. Weirich T., Winterer M., Seifried S. *et al.* // Ultramicroscopy. 2000. V. 81. № 3–4. P. 263. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(99\)00189-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(99)00189-8)
79. Zhou T., Gao W., Wang Q. *et al.* // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 2. P. 207. <https://doi.org/10.3390/ma11020207>
80. Wu J., Mi R., Li S. *et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 32. P. 25304. <https://doi.org/10.1039/C4RA16937A>
81. Melchior S.A., Raju K., Ike I.S. *et al.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 3. P. A501. <https://doi.org/10.1149/2.0401803jes>

PREPARATION AND CHEMOSENSOR PROPERTIES OF NANO–COMPOSITE OBTAINED BY HYDROTHERMAL MODIFICATION OF Ti_2CT_x BY HIERARCHICALLY ORGANISED $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

E. P. Simonenko^{a,*}, A. S. Mokrushin^a, I. A. Nagornov^a, S. A. Dmitrieva^{a,b}, T. L. Simonenko^a,
N. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a

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

^bD.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, D.I. Mendeleev Russian Chemical and Technological University, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

The process of modification of Ti_2CT_x MXene multilayer by hydrothermal synthesis of bulk hierarchically organized formations of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ has been studied. It is shown that under the chosen conditions MXene is partially oxidized with the formation of aggregates of titanium dioxide nanoparticles with a diameter of ~3–10 nm on its surface. The sensing properties of the obtained composite material at room temperature and relative humidity 65±3% to a wide range of gaseous analytes (50 ppm CO, benzene, acetone, ethanol, 2500 ppm H_2 , CH_4 , 5% O_2 and 40 ppm NH_3 , NO_2) were investigated. Increased sensitivity was found for the detection of 40 ppm NH_3 and NO_2 ; the responses were -91 and -63%, respectively. Some aspects of the detection mechanism are discussed. The results obtained show promising modification of multilayer MXene with semiconducting metal oxides and hierarchically formed bulk formations in order to improve its chemoresistive properties.

Keywords: MXene, composite, chemoresistive gas sensor, microplotter printing, Ti_2CT_x , Co_3O_4